THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Centre d'Orsay)

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Claude JAMBON
Licencié ès-Sciences physiques
Ingénieur chimiste E.N.S.C.M.

PREMIÈRE THÈSE

Effets isotopiques du deutérium attachés à des mécanismes unimoléculaires et concertés. Cas des deutéro 1 chloro 2 alcools

DEUXIÈME THÈSE

Techniques modernes de séparation H_2 - D_2

Soutenues le 13 Octobre 1962 devant la Commission d'examen

MM. G. PANNETIER Président

P. FREON, J. JULLIEN } Examinateurs

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

(Centre d'Orsay)

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Claude JAMBON
Licencié ès-Sciences physiques
Ingénieur chimiste E.N.S.C.M.

PREMIÈRE THÈSE

Effets isotopiques du deutérium attachés à des mécanismes unimoléculaires et concertés. Cas des deutéro 1 chloro 2 alcools

DEUXIÈME THÈSE

Techniques modernes de séparation H_2 - D_2

Soutenues le 13 Octobre 1962 devant la Commission d'examen

MM. G. PANNETIER Président

P. FREON
J. JULLIEN
} Examinateurs

R. GEOL. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen .....M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (SPCN)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE-CUGNAC	T	Biologie Végétale (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.P. MATHIEU	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie Minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comp.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique
FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHADX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (PCB)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie Vég. BMPV
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie Végé. (Orsay)
NOIROT	T	Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biol. Vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques Géné. Orsay
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL		Physique des Solides (Orsay)
M. JULIA		Etudes des Moléculaires naturelles complexes
LENDER	T	Biol. Animale (SPCN) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des rayonnements
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiol. Anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET M.	T	Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL L.		Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique
ELLENBERGER	T	Géologie appli. s/le terr.
FRANC		Biol. Animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biol. (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT	T	Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
Mlle FOURCHOY		Biol. Végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Méc. Analytique et Méc. céleste
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérim.
LACOMBE	T	Métallur. des métaux Nucl.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie phys. et Géol. Dynamique
COMOLET	T	Mécanique des Fluides
CORABŒUF		Physiologie Animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie Animale P.C.B.
JULLIEN J.		Chimie P.C.B.
MALGRANGE	T	Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique ENS. (Orsay)

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

Monsieur le Professeur J. JULLIEN a su définir puis orienter ce travail ; sa collaboration m'a notamment été précieuse au moment de la rédaction. Qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements.

Il m'est agréable d'exprimer ma reconnaissance aujourd'hui au Commissariat à l'énergie Atomique et particulièrement à Madame BOTTER et Monsieur DIRIAN (D.P.C./S.I.S.) pour les moyens matériels indispensables qu'ils ont mis à ma disposition.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers Messieurs les Professeurs FREON et PANNETIER non seulement parce qu'ils ont accepté de siéger à ce jury mais encore pour l'aide que j'ai maintes fois trouvée dans leurs laboratoires.

Enfin il m'a été particulièrement agréable de ne pas limiter mes rapports de camaraderie au laboratoire. Je remercie ceux qui m'y ont aidé.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538119_0005

PREMIER CHAPITRE

ÉTAT DE LA QUESTION

On appelle effets isotopiques les différences physiques ou chimiques que présentent les isotopes ou leurs composés. Ce sont les effets isotopiques associés au remplacement d'atomes d'hydrogène par des atomes de deutérium dans les molécules organiques qui nous ont particulièrement intéressé. Nous en avons retenu essentiellement les résultats cinétiques.

La bibliographie de cette question nous a été notamment facilitée par cinq revues récentes que nous devons à K. B. WIBERG (55-1), V. GOLD (59-1), W.H. SAUNDERS (60-10), A.N. BOURNS et E. BUNCEL (61-5) et R.E. WESTON (61-7). Ces revues compte tenu des redites, contiennent ensemble plus de 150 références pour la plupart postérieures à 1950.

Pour notre part : après une sélection dans l'optique de nos problèmes, nous avons surtout travaillé sur les 97 références classées chronologiquement page 39.

L'étude de ces données bibliographiques a fait apparaître à nos yeux la nécessité de commenter les 5 points suivants :

- Différents types d'effets isotopiques cinétiques.
- Possibilités et limites d'un modèle athermique pour rendre compte des effets isotopiques cinétiques.
- Caractère inducteur des liaisons C-H et C-D.
- Hyperconjuguaison et liaisons C-D.
- Interactions de non liaison associées aux groupements deutérés.

I - DIFFERENTS TYPES D'EFFETS ISOTOPIQUES CINETIQUES.

Parmi les effets de vitesse il est d'usage de distinguer les trois catégories ci-dessous :

a) Les effets de solvants, qui n'étant qu'indirectement liés à la structure ne sont pas de notre propos.

b) Les effets primaires c'est-à-dire attachés à la rupture ou à la formation de la liaison comportant l'isotope (C-D dans notre cas) dont l'étude semble remonter à 1936 (36-2) et dont la théorie entreprise par REITZ (37-2, 39-3) a été continuée en particulier par BIGELEISEN (49-I) et MELANDER (50-I).

Un bon exemple en est constitué par les éliminations E_2 - processus à une étape qui devrait manifester un effet isotopique important -

$$(CH_3)_2\ CH\ Br + OEt^- \begin{cases} \xrightarrow{E_2} CH_3 - CH = CH_2 + EtOH + Br^- \\ \xrightarrow{SN_2} (CH_3)_2 - CHOEt + Br^- \end{cases}$$

SHINER (52-4) a en effet trouvé que le remplacement par des atomes de deutérium des hydrogènes méthyliques dans le bromure d'isopropyle ralentit la réaction E_2 ci-dessus d'un facteur de 6,7 à 25° tandis que le mécanisme SN_2 correspondant ne semble pas affecté.

Un autre cas d'effet primaire concerne l'oxydation d'un alcool. Malgré les réserves qu'appelle cette expérience, particulièrement le dosage et la distribution du deutérium, le chiffre trouvé

par WESTHEIMER (49-2) dans la réaction du propanol 2 et du propanol d2 avec l'acide chromique est suffisamment élevé ($k_H / k_D = 6,7$) pour qu'il soit hautement probable que la liaison C-H du carbinol soit rompue lors de l'étape qui détermine la vitesse.

Les cyclisations que nous citerons encore à titre d'exemple se prêtent particulièrement bien à l'étude de l'effet isotopique primaire pour le cas des substitutions aromatiques puisque l'on peut y atteindre le rapport k_H / k_D par la proportion de deutérium dans le produit final (59-I).

c) Les effets isotopiques secondaires qui sont mis en avant (59-I, 61-5) comme une des méthodes renseignant sur l'état de transition furent décelés vers 1952 dans les réactions de solvolyse SN_1 (52-3 ; 54-2) et associés à la substitution isotopique des atomes d'hydrogène en β du groupement qui est déplacé (53-I ; 54-I et 2) c'est-à-dire dans une position qui n'est pas directement concernée dans le processus de formation ou de rupture de la liaison. En voici un exemple :

$$CH_3 - CH_2 - C\,Cl(C\,HD_3)_2 \xrightarrow{\text{lente}} CH_3 - CH_2 - C^+ - (C\,HD_3)_2$$

$$CH_3 - CH_2 - C^+ - (C\,HD_3)_2 \xrightarrow[\text{rapide}]{SN\,1} CH_3 - CH_2 - C\,(OH) - (C\,HD_3)_2$$

$$CH_3 - CH_2 - C^+ - (C\,HD_3)_2 \xrightarrow[\text{rapide}]{E\,1} CH_3 - CH = C\,(C\,HD_3)_2$$

et nous serons conduits à en donner d'autres ci-dessous p. 9 et chapitre II p. 17 de façon détaillée.

II - POSSIBILITES ET LIMITES D'UN MODELE ATHERMIQUE POUR RENDRE COMPTE DES EFFETS ISOTOPIQUES CINETIQUES.

Les vitesses de réaction et par conséquent les effets isotopiques sont reliés à la température d'une part par l'équation expérimentale d'ARRHENIUS $k = B \exp(-E_A / RT)$ d'autre part à l'aide d'un certain nombre d'équations résultant d'approches théoriques dont une des plus élaborées est celle de l'état de transition $k = I / 2\,kT / h \exp(\Delta S^* / R) \exp(-\Delta H^* / RT)$.

Ces deux expressions ne sont d'ailleurs pas identifiables -I / 2 kT / h exp $\Delta S^* / R$ dépend de la température - et nous n'avons pas à entreprendre ici la discussion détaillée de leur confrontation.

Une question fondamentale est de savoir si l'effet isotopique dépend du terme exponentiel - discuté le plus souvent en fonction d'énergies potentielles - ou du terme préexponentiel discuté à l'aide des fonctions de partition. Cette question a été soulevée à plusieurs reprises (61-I). A ce sujet selon SHINER (59-3) (qui reprend l'équation de BIGELEISEN (49-I) en négligeant l'effet tunnel) le coefficient de transmission, les nombres de symétrie et les masses efficaces de molécules donnent lieu à des rapports si proches de l'unité que l'effet isotopique semble bien ne dépendre que du terme exponentiel (différences d'énergie de point zéro dans l'état initial et dans l'état de transition). Aucun résultat ne peut donner de réponse nette à cette question. Comme le fait remarquer C.K. INGOLD (53-4) p. 255, "on peut mesurer la vitesse de réaction dont le logarithme est relié à l'énergie libre d'activation à la température considérée, on peut étudier le coefficient de température de la vitesse et déduire l'énergie d'activation ARRHENIUS, dans un intervalle fini de température ; dans des cas favorables et à condition de travailler finement on peut être capable de mesurer le coefficient de température de l'énergie d'activation ARRHENIUS, mais même cela ne nous permettra pas de déduire la chaleur d'activation au point zéro. Ce coefficient dépend en effet d'une différence de capacités calorifiques et nous savons que les courbes de capacité calorifique en fonction de la température ont une forme sigmoïde ce qui rend sans signification leur extrapolation au zéro absolu. Ainsi la vitesse de réaction ou l'énergie libre d'activation sont-elles en général mieux appropriées que l'énergie ARRHENIUS à la discussion des effets de structure..."

Examinons certains aspects théoriques de ce problème :

Kenneth B. WIBERG (55-I) a fait une description qualitative de la méthode de BIGELEISEN pour aboutir à l'équation simplifiée donnant le rapport des constantes de vitesse de deux molécules isotopiques

$$k_H / k_D = K_H / K_D \cdot C_H^* C_D / C_D^* C_H \cdot (mD^* / mH^*)^{1/2}$$

où K est le coefficient de transmission

C la concentration du réactif

C $^{\neq}$ la concentration du complexe activé

m$^{\neq}$ la masse du complexe activité

Dans cette expression, comme on l'a vu, il montre que le rapport des coefficients de transmission est sensiblement égal à 1 ; en remplaçant le terme de concentration par le terme d'énergie libre il obtient

$$k_H / k_D = f / f^{\neq} (mD^{\neq} / mH^{\neq})^{1/2}$$

Après avoir explicité la fonction f, WIBERG propose d'écrire, en ne considérant que les fréquences des vibrations correspondant aux liaisons qui prennent part à la réaction

$$k_H / k_D = (m_D^{\neq} / m_H^{\neq})^{1/2} \, h\nu_D / h\nu \, . \, \exp (h\nu_H - h\nu_D / 2RT). \, (1 - \exp (h\nu_H / RT)) / B$$

$$B = 1 - \exp (h\nu_D / RT)$$

D'après cet auteur le dernier terme de cette équation tend vers 1 à partir de 500°C ; le rapport des fréquences de vibration des liaisons C-H et C-D est à $1 / \sqrt{2}$ ce qui lui fait annuler le rapport des masses approximativement égal à $\sqrt{2}$. Il reste ainsi

$$k_H / k_D = \exp (h\nu_H - h\nu_D) / 2 RT$$

qui correspond à l'équation donnée par MELANDER (60-14 p. 67) dans les mêmes conditions de simplification

$$k_H / k_D = \exp hc / 2 KT \, (\omega_H - \omega_D)$$

et avec laquelle nous allons, après lui, évaluer l'effet isotopique maximum c'est-à-dire celui qui correspond à la rupture complète de la liaison C - HD dans le complexe activé.

Soit en unités C.G.S. $\omega_{c-D} = 2\,256 \text{ cm}^{-1}$

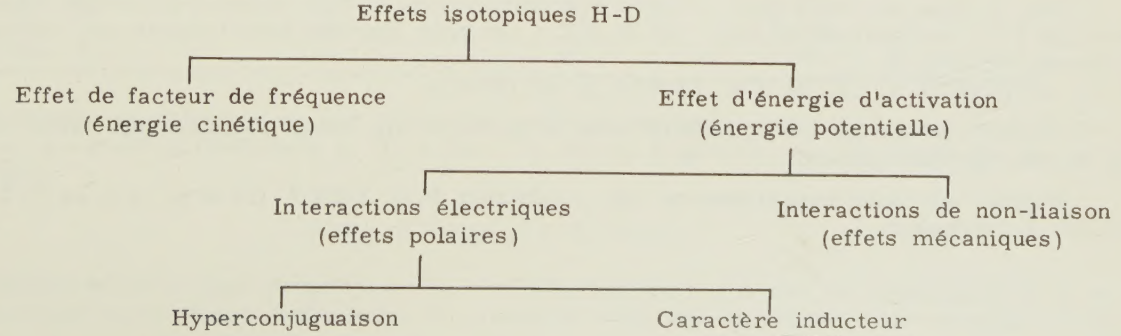
" $\omega_{c-H} = 3\,019 \text{ cm}^{-1}$

$$\log. \, k_H / k_D = 0,434 \, \frac{6,62. \, 10^{-27}. \, 3. \, 10^{10}. \, 753}{2,76. \, 10^{-6}. \, 373} = 0,6304$$

$$k_H / k_D = 4,27$$

Bien que la masse du deutérium en regard de celle de l'hydrogène apporte un changement qui - surtout pour le cas d'un effet primaire - ne soit pas simplement traduit par un modèle athermique (nous venons de voir que les calculs de BIGELEISEN et de MELANDER bien qu'approximatifs ne sont pas très simples) c'est ce modèle que nous utiliserons en respectant les précautions dégagées par INGOLD : les concepts qui impliquent ce modèle supposent des énergies potentielles évaluées au zéro absolu et nos vitesses mesurées à environ 300°K ne peuvent de toutes façons être reliées à ces énergies que d'une manière approximative qu'il reste à discuter.

En conclusion de ce paragraphe sur le modèle athermique nous pouvons en négligeant l'effet tunnel et l'anharmonicité dresser un tableau inspiré de SHINER (59-4 p. 162), mais adapté par nous, des causes probables d'effets isotopiques.



Nous allons donc examiner, conformément à l'usage, les aspects polaires (effets inductifs et hyperconjuguaison) et mécaniques (interactions de non-liaison) de l'énergie potentielle au zéro absolu.

III - CARACTERE INDUCTEUR DES LIAISONS C-H et C-D

Le premier aspect de l'énergie potentielle dont l'intervention vient d'être discutée est le caractère plus ou moins polaire des liaisons impliquées, ce qui pose en fait la question de l'effet inductif comparé de C-H et de C-D.

Le remplacement de l'H par du D ne change pas la nature chimique du système c'est-à-dire la composition et la structure chimique des liaisons mais il semble que certains aspects de ces liaisons puissent varier. La possibilité que les liaisons C-H et C-D puissent avoir un caractère inducteur différent et qu'ainsi la distribution des électrons puisse ne pas être identique dans deux molécules isotopiques n'a pas été soulevée avant HALEVI (57-I) qui s'appuie en particulier sur des différences dans les propriétés polaires de plusieurs molécules isotopiques relatées par SIMMONS et GOLDSTEIN (52-5). La deutération en α conduit à diminuer l'acidité de l'acide phénylacétique et à augmenter la basicité de la benzylamine (56-4). D'après ces résultats la répulsion inductive d'électrons serait plus importante à partir de C-D que de C-H mais ceci nous inspire 4 remarques :

a) Une augmentation de 13 % dans le pK d'un acide n'est pas significative en regard des différences lors du remplacement du CH_3 par CH_3-CH_2 (35-4) ou mieux encore par CH_2 Cl (37-3).

b) On devrait constater en solvolyses SN_1 dans le cas d'une β substitution par le deutérium une accélération isotopique ($k_H / k_D < 1$), ce qui n'est le cas ni pour LEFFEK, LLEWELLYN et ROBERTSON (60-2)... ni pour nous.

c) Il serait intéressant de préciser le résultat expérimental d'HALEVI par la connaissance du moment dipolaire relatif au méthane monodeutéré.

d) Ce caractère inductif plus marqué du deutérium pourrait être appuyé sur une liaison C-D plus courte que C-H. Des mesures ont été faites pour les composés X - C HD_3 où X = Br, Cl, I (52-7) et la distance C-H a été trouvée égale à 1,113 Å lorsque C-D faisait 1,104 Å.

Des résultats moins nets ont été publiés par HEATH et THOMAS (55-4) qui ont mesuré dans $H_3C - C \equiv C - C \equiv CH$.

d C-H (méthyle) = 1,112 Å d C-D = 1,108 Å

d C-H (acétylène) = 1,060 Å d C-D = 1,058 Å

En conclusion de ce paragraphe, nous soulignons qu'une différence d'effet inductif entre H-C et D-C ne s'impose ni théoriquement ni expérimentalement.

IV - HYPERCONJUGUAISON

Un autre aspect du caractère, plus ou moins polaire des liaisons C-H et C-D est associé dans la littérature à la notion d'hyperconjuguaison que nous allons examiner maintenant.

Il y a lieu de remarquer d'abord que cette notion en elle-même c'est-à-dire appliquée par exemple à la comparaison de H_3C - et de R_3C - est très discutée actuellement (cf. notamment les critiques sévères de :
W.M. SCHUBERT p. 16, M.J.S. DEWAR p. 83 (59-4)).

Le fait qu'elle ait été introduite dans la question elle-même complexe des effets isotopiques ne clarifie pas les choses.

Voyons les faits expérimentaux qui conduisent E.S. LEWIS (59-4 p. 151) et V.J. SHINER (p. 159) à l'invoquer.

Tableau A

Solvolyse de chlorures d'alcoyle tertiaires. Alcool aqueux 80 % à 25°	
$CH_3 - C\ HD_2 - C\ Cl - (CH_3)_2$	$CH_3 - CH_2 - C\ Cl\ (CHD_3)_2$
$k_H / k_D = 1,40$ *	1,77*
$CH_3 - C\ HD_2 - C\ Cl\ (C\ HD_3)_2$	$(CH_3)_2\ C\ HD - C\ Cl\ (C\ H_3)_2$
$k_H / k_D = 2,35$*	1,28**

* (53-I)
** (54-I)

L'effet isotopique dû au deutérium en position β par rapport au groupement qui migre est cumulatif quand un, deux ou trois groupements alcoylés sont deutérés.

Tableau B

Solvolyses de p Toluène sulfonates d'alcoyles	k_H / k_D
d2 cyclopentyle trans	1,16
d2 cyclopentyle cis	1,22
Tétra d 2, 2, 5, 5 cyclopentyle	2,06

Ces résultats de STREITWIESER (58-2) montrent que l'augmentation de deutération d'un seul groupement alcoyle augmente l'effet de vitesse proportionnellement.

Tableau C

Solvolyses dans l'eau-alcool 60 % à 45°
voir tableau C page 18
kI / kII = 1,14 kI / kIII = 0,986

Dans le tableau C SHINER (60-8) a montré que la grandeur de l'effet isotopique dépend non seulement de la position mais encore de l'orientation de la LIAISON isotopique.

Tableau D

Effet de vitesse et encombrement stérique		
R	k_H / k_D pour $R\text{-}CH_2 - \overset{CH_3}{\underset{Cl}{C}} - C\ HD_3$	k_H / k_D pour $R\text{-}C\ HD_3 - \overset{CH_3}{\underset{Cl}{C}} - CH_3$
Me	1,34	1,40
Et	-	1,37
i Pr	1,34	1,44
t Bu	1,40	1,08

L'effet de vitesse en solvolyse de ces chlorures d'alcoyle tertiaires est à peu près constant (54 - I ; 54-3) si ce n'est le triméthyle 2, 4, 4 2d 3, 3 chloro 2 pentane qui ne manifeste pas d'effet isotopique.

$$(CH_3)_3\ C - CD_2 - C\ Cl\ (CH_3)_2$$

Ces quatre tableaux sont caractérisés par le ralentissement observé en remplaçant en β d'un halogène un H par un D. Il est évident que le caractère inducteur discutable mais envisagé ci-des-

sus (D-> H-) ne peut expliquer ces faits expérimentaux.

Une explication rapportée par SHINER suppose que C-D pourrait stabiliser le carbocation de l'état de transition par hyperconjuguaison, avec moins d'acuité que ne le ferait C-H ; les indications expérimentales consistent essentiellement dans la comparaison de II et III du tableau C et de III et IV du tableau D.

Une autre explication invoque les interactions de non-liaison plus faibles associées au deutérium (60-3 et 4). Nous y revenons au paragraphe suivant mais nous indiquons dès maintenant qu'elle nous semble beaucoup plus satisfaisante. Dans le tableau C par exemple, où l'effet est le plus spectaculaire, l'étude géométrique (et la construction du modèle moléculaire) montre qu'en II la liaison C-D est "vis-à-vis" de C-Cl ce qui suppose une interaction maximum (environ 1 000 calories par mole et par liaison) tandis qu'en III C-D et C-Cl sont décalées ce qui suppose une interaction minimum (environ 0 calorie).

Enfin, dernier exemple qui paraisse significatif en faveur de l'hyperconjuguaison, SAUNDERS (57-6 ; 58-6) a préparé un tosylate de phényléthyle β dideutéré qui ne manifeste pas d'effet isotopique en solvolyse, ce qui a été attribué à un empêchement de l'hyperconjuguaison. Nous attribuerons plus simplement cela au fait que la minéralisation du radical tosyle est uniquement due à l'assistance du phényle.

Une analyse détaillée de certains articles sur l'hyperconjuguaison (59 - 2 ; 59 - 3) laisse percevoir que ce concept et les effets isotopiques β se tiennent mutuellement lieu de support. Mais reprenant les termes de SHINER "puisqu'il est clair que ces effets ont d'autres sources il importe de rester très prudent" nous y ajoutons notre conception de la prudence : préférer une interprétation des effets isotopiques basée sur des interactions de non-liaison.

V - INTERACTIONS DE NON LIAISON ASSOCIEES AUX GROUPEMENTS DEUTERES

Ce sont elles qui constituent le dernier aspect de l'énergie potentielle associée à ces processus.

On peut admettre que la distance minimum d'approche d'un atome est conditionnée par l'amplitude des vibrations internes de cet atome dans la molécule. Le modèle de l'oscillateur linéaire harmonique fournit une théorie élémentaire de la question. On montre simplement qu'il correspond à l'énergie suivante :

$$E = 2\ m\ a^2\pi^2\nu^2.$$

En égalant cette expression à celle de l'énergie de l'état fondamental $h\nu / 2$ on dispose d'une relation

$$h\ \nu_H = 4\pi^2\ m_H\ a_H^2\ \nu_H^2$$

où

a est l'amplitude

m la masse réduite

ν la fréquence.

Or la fréquence de vibration d'un oscillateur linéaire harmonique est

$$\nu_H = 1/2\ \pi\ (k / m_H)^{1/2}$$

et k étant la constante de force que l'on admet égale pour C-H et pour C-D on tire

$$\nu_H / \nu_D = (m_D / m_H)^{1/2}.$$

Un calcul analogue conduit à

$$a_H / a_D = (m_D / m_H)^{1/4}$$

où l'on voit que la molécule (ou l'ensemble de deux atomes) de masse réduite plus élevée a l'amplitude la plus courte.

Application aux liaisons C-H et C-D

liaison C-H $1 / m_H = 1 / 12 + 1 / 1 = 13 / 12$

$m_D / m_H = 13/7$

liaison C-D $1 / m_D = 1 / 12 + 1 / 2 = 7 / 12$

De $a_H = 1,168\ a_D$ nous tirons $a_H - a_D = 0,144\ a_H$

Or $a_H = 1 / 2\pi\ (h / m_H\ \nu_H)^{1/2}$

avec $\nu_H \# 3\ 000\ cm^{-1}.\ 3.\ 10^{10}\ cm$

$h = 6,62.\ 10^{-27} erg / s$

$m_H = 12 / 13.\ I / N$ pour une molécule vraie

$$a_H = 1 / 6,28 \left(\frac{6,62.\ 10^{-27}.\ 13.\ 6,02.\ 10^{23}}{12.\ 90.\ 10^{-12}} \right)^{1/2} = 0,1033.\ 10^{-8} cm$$

$$a_H - a_D = 0,0148\ \text{Å}.$$

On voit que la différence entre les distances d'approche de H et de D est voisine de 0,015 Å dans la direction de la liaison (36-1).

Pour les autres directions, BARTELL a fait récemment (60-3) la moyenne des vibrations de déformation et de torsion pour conclure que les répulsions impliquant les atomes de deutérium sont plus faibles que celles des atomes d'hydrogène.

En effet, BARTELL (60-3) et ROBERTSON (60-4) ont indépendamment proposé que les interactions de non liaison ou "forces intramoléculaires de Van der Waals" puissent être une cause importante d'effets isotopiques du deutérium en β. La conclusion à laquelle nous arrivons dans la direction de la liaison est ainsi étendue à tout l'espace. BARTELL établit des relations semiqantitatives entre ces différences dans les amplitudes de vibration et les effets isotopiques attribués jusqu'alors à : hyperconjuguaison, rehybridation, caractère inducteur etc... De plus les effets α qui sur la base des explications antérieures semblaient résulter d'un phénomène différent, entrent maintenant dans la même théorie (non-liaison) que les effets β.

PRELOG (60-5) à propos d'acétolyses de p. toluène sulfonates de cyclodécyle explique que la substitution de l'H par du D diminuerait la tension c'est-à-dire réduirait l'amplitude de vibration et en conséquence le rayon de Van der Waals.

Voici maintenant une série de faits expérimentaux un peu aride mais intéressante pour confirmer la diminution de volume atomique de H à D.

Ces différences de volume ont été pressenties dès 1935 par ZINTL et HARDER (35-2) qui ont mesuré une diminution de volume du cristal élémentaire de LiH à LiD de l'ordre de 1,5 %. Un phénomène analogue a été observé pour d'autres hydrures et deutérures.

- La HD_3 présente deux phases successives de structure cubique :

	α	β	
La H_3	5,662 Å	5,694 Å	
La D_3	5,658 Å	5,691 Å	(53-3)

- Une différence plus nette est mise en évidence entre l'hydrure et le deutérure d'uranium par RUNDLE (47-1) qui a mesuré les arêtes des cubes formés par :

U H_3	6,631 Å
U D_3	6,620 Å

ainsi que les densités de cet hydrure :

$$d\ (U\ D_3) = 11,11$$

$$d\ (U\ H_3) = 10,92$$

- De même pour l'hydrure de Hafnium (54-4)

	$Hf\ H_2$	$Hf\ D_2$	
- volume du cristal élémentaire	52,78	51,90	$10^{-24} cm^3$
- densité	11,37	11,68	g / cm^3

On a fait une mesure directe des rayons de Van der Waals de H et de D sur les gaz liquéfiés et solidifiés (35-3)

		D_2	H_2
SOLIDES	Masse spécifique en g/cm^3 sous 1 kg/cm^2	0,2059	0,189
	Volume molaire en cm^3 à 4,2° K	19,56	22,65

		D_2	H_2
LIQUIDES	Volume molaire en cm^3 au point triple	23,14	26,15

ainsi que des comparaisons entre glace légère et glace lourde (34-1 ; 34-2).

Enfin des mesures plus récentes faites sur des composés organiques confirment que la substitution de H par D diminue le volume molaire (54-5)

à 20°	en g / cm^3	volume molaire en cm^3
benzène	0,8790	88,86
benzène d_6	0,9494	88,63
cyclohexane	0,7787	108,07
cyclohexane d_{12}	0,8927	107,80.

Cette diminution du rayon de Van der Waals en passant de H à D nous semble solidement établie mais n'est pourtant pas universellement admise :

A la suite d'une série de réductions de Meerwein - Pondorf, MISLOW (60-6) n'a pu déceler des différences dans les interactions de non-liaison entre CH_3 et CD_3 et conclut d'une façon non convaincante à nos yeux qu'une éventuelle différence ne peut donner lieu à des effets isotopiques secondaires dans le système qu'ils ont étudié et probablement pas dans les autres non plus.

Sur le plan THEORIQUE ce sont les effets isotopiques du deutérium en β qui semblent donner lieu aux développements les plus intéressants : ils entraînent notamment l'utilisation d'un modèle structural qu'il importe de préciser. Ce qui précède indique en particulier que les caractéristiques simples

$$m_D = 2m_H \qquad \nu_D < \nu_H \qquad C\text{-}D < C\text{-}H$$

suffisent probablement à une analyse satisfaisante des faits qui nous sont accessibles. (La question reste d'ailleurs posée de savoir si des calculs quantomécaniques - effet tunnel, anharmonicité... - présentent par rapport à ce modèle des avantages certains pour la clarification des faits objectifs de la chimie organique).

Sur le plan EXPERIMENTAL ce sont les effets β qui semblent les plus appropriés pour aborder l'étude de ce modèle.

L'exploration de ces effets sera d'autant plus claire et facile que les incertitudes liées à la libre rotation n'interviendront pas : d'où l'intérêt des structures cyclopentaniques et cyclohexaniques.

D'autre part la discussion des résultats sera d'autant plus fructueuse que davantage de mécanismes connus avec précision pourront être associés à cette étude dans les mêmes structures.

Nous nous sommes donc attachés à rechercher l'effet isotopique sur les constantes de vitesse dû au remplacement par un atome de D de l'H se trouvant sur un carbone en α du carbone chloré ; nous résumons ci-dessous en les précisant les raisons de notre choix des chloro 2 alcools pour l'étude de ces effets et leur interprétation structurale :

1/ Ils donnent lieu à des mécanismes concertés variés (assistance et participation) et à des ionisations unimoléculaires sans intervention covalente (SN_1) ce qui permet, comme nous le verrons plus loin, des effets isotopiques primaires et secondaires. Comme les travaux antérieurs l'ont montré (58-1, 3, 4, 5 ; 60-7 ; 61-8) ce sont les chloro 2 alcools cyclopentaniques et cyclohexaniques qui semblent le mieux adaptés à l'étude des mécanismes concertés ; c'est un chloro 2 alcool à chlore benzylique qui convient le mieux pour l'étude du mécanisme SN_1.

2/ Ces mécanismes sont bien connus, spécialement peut-être dans ce laboratoire. cf. A. PEYRON (54 - 6) ; H. BODOT (57 - 3) ; E. DIEUZEIDE (60 - 11) ; E. LEBLANC (60 - 12) ; (58 - 1, 3, 4, 5 ; 60 - 7).

3/ La géométrie des chlorhydrines du cyclopentane et du cyclohexane est particulièrement simple et permet la discussion et le contrôle du processus dans les meilleures conditions*.

*La bibliographie semble se borner en ce qui concerne les chlorhydrines à deux articles impliquant des effets de solvants (61-3 61-4).

DEUXIÈME CHAPITRE

RÉSULTATS ET INTERPRÉTATIONS

Un effet isotopique se traduisant par un rapport k_H / k_D de 1,5 est un phénomène déjà respectable. On doit pouvoir annoncer des effets isotopiques de 1,05 avec une incertitude qui ne soit pas de l'ordre de l'effet ; c'est-à-dire qu'entre autres précautions il faut entreprendre dans les mêmes conditions et notamment avec les mêmes lots de solvant la cinétique du produit hydrogéné et celle du produit deutéré, même si les premières ont déjà été exhaustivement étudiées comme c'est le cas ici

(58-1, 3, 4, 5 - 60-7 ; 61-8).

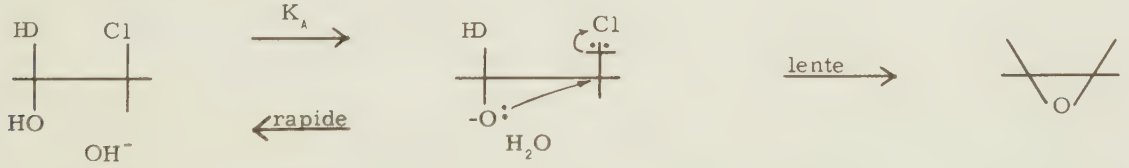
Ainsi avons nous étudié le comportement en solvolyse et en déshalogénation alcaline des chloro 2 alcools du cyclopentane et du cyclohexane dont le choix a été justifié de manière détaillée p. 13. Et pour les raisons exposées ci-dessous nous avons fait la solvolyse du phényle 1 chloro 1 propanol 2 thréo. Nous avons comparé les vitesses de ces corps H et D substitués sur le carbone oxygéné (c'est-à-dire que l'hydrogène éventuellement remplacé par un deutérium est celui qui se trouve sur le carbone porteur de la fonction alcool) d'où le sigle HD.

I - MECANISMES ET DONNEES CINETIQUES

Nous ne rappelons pas les discussions qui ont permis les attributions des mécanismes ci-après à ces réactions (cf notamment (58-5)). Ils peuvent être schématisés de la manière suivante : (cf Tableau VI).

La seule différence entre solvolyse et déshalogénation alcaline consiste dans le fait que pour ce dernier cas on part non plus de l'alcool mais de l'ion chloroalcoolate et qu'ainsi les constantes de vitesse sont moins significatives comme nous le discuterons ci-dessous (m. 25).

Précisons en effet que la formation préalable, dans le cas de la déshalogénation alcaline, d'un ion chloroalcoolate qui donne ensuite l'époxyde s'écrit :



or $$v = k \exp \left(\ce{CH(OH)-CHCl-}\right)(OH^-) = k \left(\ce{CH(O^-)-CHCl-}\right) \qquad (1)$$

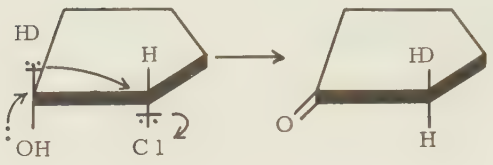
et $$K_A = \left(\ce{CH(O^-)-CHCl-}\right)(H^+) \Big/ \left(\ce{CH(OH)-CHCl-}\right) = \left(\ce{CH(O^-)-CHCl-}\right) K_S \Big/ \left(\ce{CH(OH)-CHCl-}\right)(OH^-) \qquad (2)$$

en faisant appel au produit ionique du solvant $K_S = (H^+)(OH^-)$.

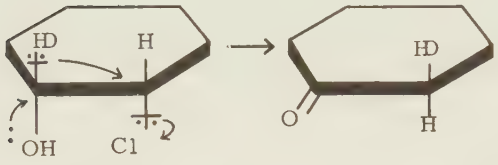
En reportant dans l'expression de la vitesse (1) la concentration en ion chloroalcoolate tirée de (2) nous obtenons :

Tableau VI. Mécanismes envisagés.

ASSISTANCE DE L'HYDRURE

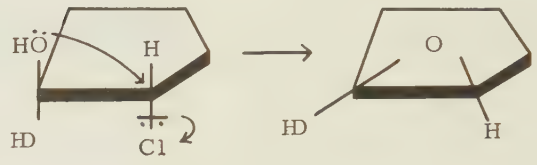


CONFIGURATION CIS

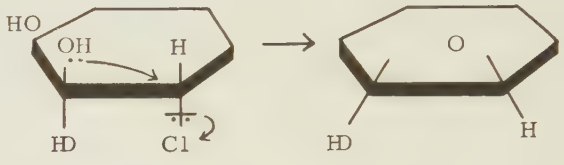


EFFET ISOTOPIQUE PRIMAIRE

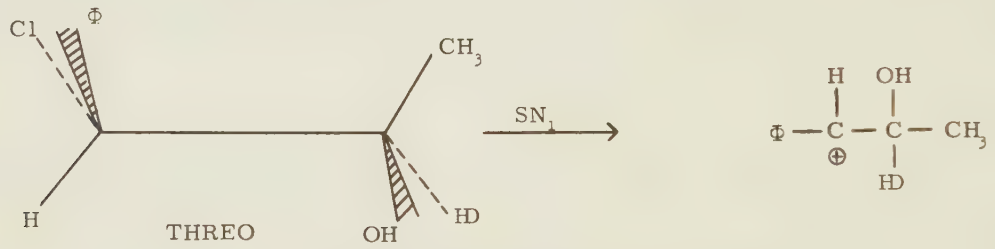
PARTICIPATION DE L'HYDROXYLE



CONFIGURATION TRANS



EFFET ISOTOPIQUE SECONDAIRE



EFFET ISOTOPIQUE SECONDAIRE

$$v = k\, K_A / K_S\, (OH^-) \left(\begin{array}{c} Cl \\ | \\ \text{---} \\ | \\ OH \end{array}\right)$$

qui par analogie avec la première égalité (1) nous montre que la constante de vitesse expérimentale

$$k\ exp = k\, K_A / K_S$$

dépend de la constante d'équilibre de formation de l'ion chloroalcoolate.

Les résultats dont nous commenterons beaucoup plus longuement l'obtention dans la suite de notre exposé sont résumés dans les tableaux I à V.

Nous exprimons les effets isotopiques sous la forme $\Delta\Delta F^{\ddagger}$ qui est égale à $RT / n \text{ Log } k_H / k_D$ où n est le nombre d'atomes de deutérium par molécule. Cette fonction facilite la comparaison des données expérimentales obtenues à différentes températures et pour différentes catégories de substitutions isotopiques. A 300°K et avec n = 1, une valeur de 10 calories / mole correspond à $k_H / k_D = 1,017$.

Tableau I

Constantes de vitesse en solvolyse - solvant dioxanne "50 H_2O" - k en 10^{-4} min^{-1} - et effets isotopiques des chloro 2 cyclohexanols cis et trans.

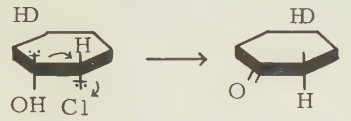
CONFIGURATION ET MECANISME	T °c	k_H	k_D	k_H / k_D	$\Delta\Delta F^{\neq}$
 CIS	99,3	4,90	2,46	2,0	516
TRANS	99,3	2,80	2,67	1,04	29,2

Tableau II

Constantes de vitesse en déshalogénation alcaline - solvant alcool 95 "50 H_2O" - k en 10^{-2} litres par molécule gramme et par minute - et effets isotopiques des chloro 2 cyclohexanols cis et trans.

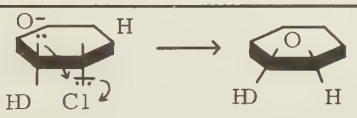
CONFIGURATION ET MECANISME	T °c	k_H	k_D	k_H / k_D	$\Delta\Delta F^{\neq}$
CIS	41°97	20,5	7,92	2,58	596
 TRANS	-16°7	6,00	6,01	1,0	0

Tableau III

Constantes de vitesse en solvolyse - solvant dioxanne "50 H_2O" - k en 10^{-4} min^{-1} - et effets isotopiques des chloro 2 cyclopentanols cis et trans.

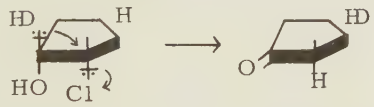
CONFIGURATION ET MECANISME	T °c	k_H	k_D	k_H / k_D	$\Delta\Delta F^{\neq}$
CIS 	99°3	15,96	9,3	1,71	400
TRANS	99°3	11,76	10,6	1,14	97,6

Tableau IV

Constantes de vitesse en déshalogénation alcaline - solvant alcool 95 "50 H_2O" - k en litres par molécule gramme et par minute - et effets isotopiques des chloro 2 cyclopentanols cis et trans.

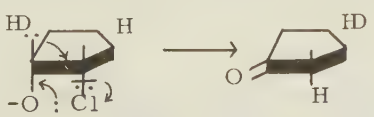
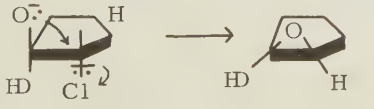
CONFIGURATION ET MECANISME	T °c	k_H	k_D	k_H / k_D	$\Delta\Delta F^{\neq}$
CIS 	41°97	2,83	1,42	1,99	433
TRANS 	-27°	0,205	0,175	1,17	77,2

Tableau V

Constantes de vitesse en solvolyse - solvant dioxanne "20 H_2O" - k en 10^{-4} min^{-1} - et effets isotopiques du phényle 1 chloro 1 propanol 2 THREO.

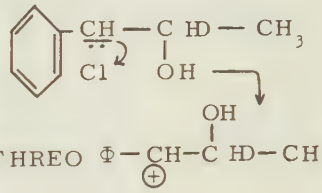
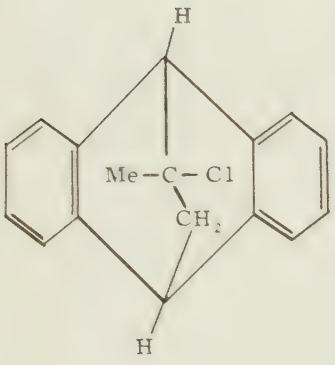
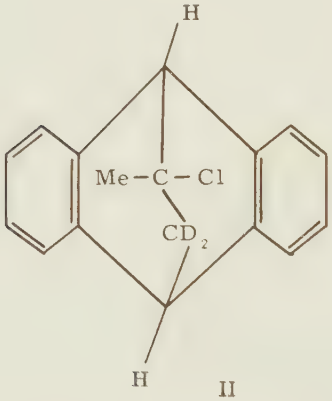
CONDITIONS	T°_c	k_H	k_D	k_H / k_D	$\Delta\Delta F^{\neq}$	MECANISME SN_1
$\mu = 0$	99,3	4,96	4,74	1,046	36	
Cl O_4 Na 0,019 M	99,3	6,25	5,94	1,052	37	

Tableau C

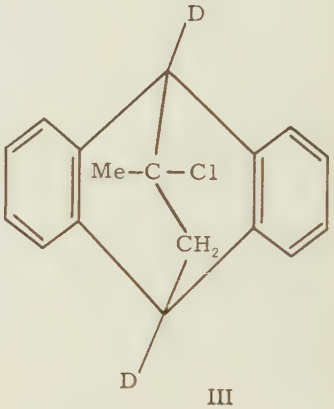
Variation de k_H/k_D avec l'orientation de C-D



I



II



III

II - DISCUSSION

Ces résultats expérimentaux appellent les remarques suivantes :

1/ Les effets isotopiques dans la mesure où on peut négliger les effets de solvants sont légèrement supérieurs en déshalogénation alcaline dans 2 cas (2,58 pour 2,00 ; 1,99 pour 1,71). Le calcul de $\Delta\Delta F^{\neq}$ montre que les chiffres de 1,17 contre 1,14 ne peuvent être rangés dans cette catégorie.

Pour les raisons développées ci-dessus (p. 15) la vitesse en déshalogénation alcaline s'écrit sous la forme :

$$v = k\, K_A / K_S\, (OH^-)\, (\text{chlorhydrine})$$

et la constante de vitesse expérimentale est $k\, K_A / K_S$. Or d'un produit hydrogéné au produit deutéré correspondant il est possible que non seulement k (constante cinétique traduisant l'activité spécifique de l'ion chloroalcoolate) mais aussi K_A (constante d'équilibre réglant la concentration de cet ion) varie si l'effet inducteur donneur d'électrons de D est effectivement supérieur à celui de H (56-4 et chap I) : dans ce cas l'ion chloroalcoolate deutéré doit être moins stable que son homologue hydrogéné.

En première approximation la variation de k peut avoir les mêmes causes qu'en solvolyse. Selon cette façon de voir les effets isotopiques devraient être plus importants en déshalogénation alcaline qu'en solvolyse conformément aux résultats dégagés ci-dessus.

2/ Il n'y a pas d'effet isotopique appréciable en C 6 trans (1,04 en solvolyse pour 1,0 en déshalogénation alcaline). L'effet est faible pour le phényle 1 chloro 1 propanol 2 thréo (1,046 et 1,052).

Nous rattachons ces résultats à ceux du même ordre de grandeur trouvée dans la littérature. (Tableau E).

Tableau E

Produit	Solvant	$\Delta\Delta F^{\neq}$	Références
p $(CH_3)_2$-CD-$C6H_4$-CHCl-$C6H_5$	Acétone aq.	4	(57-7)
p CD_3-C6H4-CHCl-C6H5	" "	12	"
p CH_3-CD_2-C6H4-CHCl-C6H5	" "	7	"
p $(CH_3)_2$-CH-CD_2-C6H4-CHCl-C6H5	" "	6	"
C6H5-CD_2-CH_2-O-Ts	CH_3 COOH	18	(58-6)
" " "	HCOOH	0	"
p Me-C6H4-CHCl-CD_3	CH_3 COOH	50	(59-5)
" "	Acétone aq.	35	"
p CD_3-C6H4-CHCl-CH_3	" "	2	"
m CD_3-C6H4-CHCl-CH_3	" "	-3	"
p CHD_2-C6H4-CHCl-CH_3	CH_3 COOH	27	"
p MeO-C6H4-CD_2-CH_2-OTs	"	0	(60-13)
" " "	HCOOH	-11	"

Dans tous les cas (les nôtres aussi bien que ceux de la littérature) le modèle que nous avons retenu ne fournit effectivement aucune raison de prévoir un effet : l'HD n'est pas directement concerné, l'effet polaire éventuel de D est présumé faible, l'effet de non-liaison en β sur une structure à libre rotation est également présumé faible ; c'est pourtant lui qui justifie à nos yeux les "petits" résultats obtenus avec le phényle 1 chloro 1 propanol 2 thréo.

3/ L'effet isotopique est appréciable en C 5 trans (14 et 17 % ce qui excède nettement les indéterminations expérimentales) pour le même mécanisme que ci-dessus en C 6 trans où nous venons de le voir à peu près nul. Nous le rattachons à celui qui est observé dans des solvolyses de tosylates du cyclopentane en milieu acétique. (Tableau F).

Tableau F

Tosylate de	Solvant.	$\Delta\Delta F^{\neq}$	Références
d 2 cyclopentyle trans	CH_3 COOH	95	(58-2)
d 2 cyclopentyle cis	"	127	(58-2)
Tetra deutéro 2, 2, 5, 5 cyclopentyle	"	114	(58-2)

Ici la structure plane du cycle en C 5 impose dans l'état initial une conformation en "vis-à-vis" des substituants des différents carbones ; les interactions de non-liaison sont ainsi maximales (1 000 calories par liaison et par mole environ contre 0 dans la conformation décalée) et le plus susceptibles d'être influencées par le passage de H ("gros") à D ("petit"). C'est à cet aspect du modèle que nous rattachons ces résultats.

4/ Les effets les plus importants qui sont d'ailleurs primaires sont ceux que nous donnent les configurations cis (2,0 et 2,58 pour le chloro 2 cyclohexanol, 1,71et 1,99 pour le chloro 2 cyclopentanol). Puisqu'il s'agit dans ce cas d'une assistance d'hydrure, nous rapprocherons ces effets de ceux trouvés par COLLINS qui sont de l'ordre de 3 pour des réarrangements acido - catalysés de glycols (59-6).

Pour le réarrangement pinacolique du méthyle 2 butanol 2-3, W.B. SMITH (59-7) a obtenu à différentes températures et pour diverses acidités des effets isotopiques de 1,5 à 1,8.

WINSTEIN et TAKAHASHI (58-8) ont trouvé un effet isotopique de 2,25 à 25° dans l'acétolyse de $(CH_3)_2$ - CD - CH (OT_s) CH_3 qui donne lieu à une migration d'hydrure.

De même l'hydrolyse du diphényle borane donne un effet isotopique de 1,52 (58-7).La substitution par le tritium n'a d'ailleurs pas d'effet spectaculaire $k_H / k_T = 1,7$ (62-1).

Enfin CRAM et TADANIER (59-8) dans un réarrangement de WAGNER - MEERWEIN ont un effet de l'ordre de 1,8 alors que dans l'ionisation de leur composé intervient un ion éthylène - protonium.

D'autres auteurs ont rencontré dans des réactions E_2 des effets de vitesse plus importants. SHINER (52-4) a trouvé que le bromure d'isopropyle hexadeutéré en β élimine BrH 6,7 fois plus lentement que l'analogue protonisé. Son résultat est conforme au chiffre de WESTHEIMER (49-2) cité avec réserve dans le premier chapitre à l'occasion des effets primaires.

Cette diminution de vitesse est tout-à-fait explicable du fait de l'augmentation de masse dans un cas où le deutérium est directement concerné. Elle se trouve moins importante que le chiffre de 4,27 prévu page 5 mais nous voyons à cela une raison :

Les énergies plus ou moins importantes associées aux migrations de H ou D ne constituent qu'une partie des énergies d'activation globales qui interviennent en définitive dans k_H / k_D; une autre partie est constituée par l'énergie correspondant à l'ionisation du chlore qui n'a aucune raison d'être appréciablement affectée par l'isotopie du HD en β .

TROISIÈME CHAPITRE

MÉTHODES ET TECHNIQUES

I - SYNTHESE ET PURIFICATION DES PRODUITS

Pour accéder à nos produits, la voie qui nous a paru la plus simple est la réduction par les hydrures et deutérures métalliques complexes des chlorocétones (chlorocyclopentanone, chlorocyclohexanone, phényle 1 chloro 1 propanone) correspondantes.

L'ouvrage de GAYLORD (56-6) récent et documenté est particulièrement adapté à cette question.

Il nous a conduit à mettre en oeuvre $ALLiD_4$ que nous avons synthétisé conformément à la réaction :

$$4\ LiD + Br_3\ Al \longrightarrow AlLiD_4 + 3\ BrLi$$

En effet, l'utilisation de Br_3 Al au lieu de Cl_3 Al présente les avantages suivants :

- Le deutérure de lithium n'a plus besoin d'être aussi finement pulvérisé.
- La catalyse par l'iode devient inutile.
- Il n'y a pas de longue période "d'incubation" suivie d'un démarrage brutal.
- Il n'est plus nécessaire d'utiliser un excès de deutérure par rapport au bromure d'aluminium pour éviter la réaction :

$$AlLiD_4 + AlCl_3 \longrightarrow 4\ AlD_3 + 3\ LiCl.$$

La Société Rhône Poulenc nous a fort aimablement procuré l'hydrure et le deutérure de lithium* et nous avons réalisé la synthèse du D.A.L. après avoir obtenu H.A.L. selon une variante de la technique mise au point par Mademoiselle JOSEPH après WIBERG et SMITH (52-8). Nous avons obtenu un rendement de 75 % environ contrôlé selon les méthodes analytiques ci-après.

Gazométrie pour le dosage de D.A.L.

Dans un gazomètre approprié et selon une méthode indiquée par MAHE, ROLLET et WILLEMART (49-3) on met la solution éthérée en contact avec de l'eau pure ; la réaction est vive.

$$AlLiD_4 + 4\ H_2O \longrightarrow 2\ H_2 + 2\ D_2 + LiOH + Al\ (OH)_3$$

A 1 mg de D.A.L. correspondent 2,14 cm^3 d'H_2 pris dans les conditions normales de température et de pression. Le réacteur est maintenu dans la glace ; on fait la correction de pression de vapeur de l'éther a 0° (184 mm de mercure) et on trouve un résultat par excès discuté ci-après.

Exemple de calcul pour H.A.L. :

une prise d'essai de 0,5 cc de solution éthérée donne 23,7 cc de gaz à 20°

soit 23,7. 273 / 293 = 22,9 cc à 0°.

L'hydrogène seul occuperait 576 / 760e du volume corrigé soit 17,3 cc à 0°.

Or à 1 mg H.A.L. correspondent 2,4 cc d'hydrogène, il y a donc 7,25 mg H.A.L. dans la prise d'essai soit 14,5 mg pour 1 cc de solution.

---

*Nous sommes heureux de cette occasion pour remercier MM. ROY, directeur du service nucléaire, et MAUCUER, directeur du service production.

Remarques :

a) Pour rendre moins violente l'attaque de H.A.L. ou D.A.L. par l'eau il faudrait employer un mélange de 4 parties de dioxanne pour 1 partie d'eau ; mais alors le xanne soluble en toute proportion dans l'éther fait diminuer sa tension de vapeur ce qui introduit une indétermination dans le dosage.

b) Si l'on tient à l'attaque par l'eau - dioxanne on peut évaporer l'éther du petit réceptacle de réaction en tirant sous le vide de la trompe à eau directement dans le gazomètre. Mais les résultats semblent dépendre trop irrégulièrement des conditions d'élimination de l'éther. Reproductibilité ±2,5 %.

Le moins mauvais compromis nous a semblé consister à utiliser l'eau pure et à attendre un temps suffisant avant de mesurer le volume gazeux :
reproductibilité ±0,7 % (pour cette série d'essais) ; dosage par excès de 7,1 % par rapport à l'iodométrie ci-après.

c) Quand nous avons pratiqué le dosage du produit solide ($AlLiH_4$) ces inconvénients ont été évités. Reproductibilité ±0,3 % (pour cette série d'essais).

Iodométrie pour le dosage de D.A.L.

Plus rapide et plus précise, cette méthode consiste à ajouter la solution éthérée d'H.A.L. ou de D.A.L. dans un excès de solution benzénique d'iode que l'on titre en retour avec de l'hyposulfite (51-I).

La même solution éthérée que celle qui a servi d'exemple dans le cas de la volumétrie accusait par cette méthode 13 mg de H.A.L. par cc de solution. La différence correspond ici a une incertitude de 7,1 % que nous attribuons à la tension de vapeur de l'éther mal évaluée dans le dosage précédent.

Nous donnerons désormais la préférence au dosage iodométrique.

Chloro 2 cyclanols et chloro 2 deutéro 1 cyclanols.

La chlorocyclohexanone étant obtenue cristallisée, nous la réduisons avec H.A.L. ou D.A.L. (voir partie expérimentale) ce qui donne environ 35 % de trans et 65 % de cis. S'il est courant d'atteindre le produit trans hydrogéné par action de HCl sur l'époxyde, on ne peut atteindre de cette façon le produit trans deutéré sur le carbone porteur de la fonction alcool. Aussi avons nous cherché à préparer un produit à bonne proportion de trans pour obtenir la constante cinétique de cet isomère tant en solvolyse qu'en déshalogénation alcaline. Le problème se pose de façon accrue pour les chlorhydrines du cyclopentane à cause de la réactivité du cycle en C5 comme nous le verrons en partie expérimentale.

Il est particulièrement délicat d'obtenir ces produits trans purs. L'ouverture des deutéro 1 époxydes 1 - 2 dont la synthèse est concevable donnerait un mélange de chloro 2 deutéro 1 cyclanols et de chloro 2 deutéro 2 cyclanols très difficilement séparables. Or seuls les premiers nous intéressent. Nous avons donc été conduit à préparer un mélange des chlorhydrines le moins pauvre possible en trans (distillation) ; après quoi nous pouvions soit dégager les constantes de vitesse attachées à cette configuration en travaillant sur le mélange soit séparer le produit trans par chromatographie. Or il se trouve que la réduction de la chlorocyclohexanone permet d'avoir un mélange brut à 34,6 % de trans tandis que celle de la chlorocyclopentanone ne donne un mélange brut qu'à 13 % de trans.

De très nombreuses variantes - ordre d'introduction et proportion des réactifs, température, dilution... - du mode opératoire n'ont pu faire changer sensiblement ces rendements ce qui n'est pas surprenant si l'on rattache aux structures la stéréospécificité de ces réactions.

Le mieux que nous ayons obtenu ainsi est un échantillon de 3 cc de chloro 2 deutéro 1 cyclopentanol à 34,1 % de trans et 101 % de chlore total, dosé par infrarouge à 0,5 % de chlorocétone.

Le chloro 2 deutéro 1 cyclohexanol trans nous a donné beaucoup moins de difficultés ; une distillation soignée a mis à notre disposition 20 cc de produit à 99,9 % de chlore, 34,6 % de trans et moins de 0,5 % de chlorocétone sur lequel nous avons pu procéder à des mesures satisfaisantes.

Phényle 1 chloro 1 propanol 2 thréo.

Pour le dosage du mélange d'isomères thréo et érythro que fournit la synthèse nous disposions de deux méthodes (60-7) que nous avons employées indifféremment. La première est longue

et compliquée mais présente l'avantage de permettre la dichotomie entre les isomères à chlore benzylique et à chlore aliphatique ainsi que le dosage simultané de la chlorocétone.

La seconde, beaucoup plus rapide est copiée sur un dosage cis - trans. Ces chlorhydrines étant "rapides par la soude" le dosage est fait à moins 28° dans l'eau-alcool. Nous rappelons que bien qu'il corresponde à la configuration cis le produit rapide est l'érythro ce qui permet d'obtenir le thréo à un taux de pureté appréciable.

N.B. Après plusieurs tentatives de synthèses nous nous sommes arrêtés à un produit hydrogéné contenant 96,7 % d'isomère thréo pour 89 % de chlore et un produit deutéré contenant 96,5 % d'isomère thréo pour 92,5 % de chlore. Le défaut en chlore attribué à la présence de diol et de cétone ne pouvait perturber les mesures cinétiques. Par contre, la similitude des proportions d'isomère thréo nous évitait d'éventuelles et problèmatiques corrections sur les constantes de vitesse.

Faisons remarquer en conclusion de ce paragraphe que les méthodes de dosage et de purification des produits nécessaires intervenant tout au long de leur synthèse reposent en général sur des études cinétiques de déshalogénation alcaline et parfois de solvolyse (hydratation-chlorhydratation des époxydes du β méthylstyrène). Il apparaît donc que ces études cinétiques permettent non seulement une discussion théorique mais encore un contrôle de pureté et une analyse des produits que l'on synthétise.

II - MESURE DE LA TENEUR EN DEUTERIUM

Méthode du gradient de densité.

Décrite par C. ANFINSEN (46-1) elle utilise un appareil fort simple constitué par un tube cylindrique de 20 mm de diamètre et de 20 cm de long relié en haut et en bas à 2 ballons ronds de 250 cc. Il contient deux solutions en même quantité de densités très proches et connues que l'on mélange dans le seul tube central de façon à constituer un gradient entre les densités de l'eau pure et de l'eau à 12 % environ d'eau lourde en moles soit de 1,00 à 1,012 à peu près. Ce montage doit être fixé dans un thermostat (qu'il nous a semblé commode de maintenir à 30°) transparent de façon que l'on puisse mesurer au cathétomètre la différence de niveau qui s'établit entre les gouttes provenant de la combustion du produit organique et celles de deux solutions étalons préparées par un mélange connu de D_2O et H_2O et choisies de façon à encadrer les gouttes de densité inconnue.

Nous venons de parler de densité ; c'est une fonction du pourcentage en moles de D_2O dans $H_2O + D_2O$ qui seul nous intéresse puisqu'il est le même que le pourcentage en atomes de D dans H + D du produit organique et de l'eau qui résulte de sa combustion. On prépare donc les eaux étalons (ou "eaux de synthèse") (*) (**) par pesée dans des bouteilles de 10 cc environ (type pénicilline) fermées par un bouchon de caoutchouc que l'on peut percer d'une aiguille hypodermique pour additions ou prélèvements et on calcule leur teneur de la façon suivante :

$$\% \text{ en moles de } D_2O = 100 \,/\, (1 + (\text{m totale } H_2O) \,/\, (\text{m totale } D_2O).\ 0{,}900)$$

0,900 étant le rapport $M\ D_2O \,/\, M\ H_2O$

m totale H_2O # m H_2O pesée

+ m D_2O. % en poids d'eau légère dans cette eau lourde

m totale D_2O = m D_2O pesée. % en poids d'eau lourde

+ m H_2O pesée. % en poids d'eau lourde dans l'eau légère.

Il est nécessaire de faire une eau de première synthèse pour deux raisons :

---

* L'eau l'égère est simplement "permutée" avec soin ce qui lui assure une résistivité très supérieure à celle de l'eau bidistillée.

** Nous remercions Mr. CHENOUARD (C.E.N. Saclay) pour ses conseils et pour l'eau lourde fournie.

- raison pratique car une eau lourde à 99,756 % se détitre beaucoup plus facilement qu'une eau à 30 % environ et doit être maniée sous caisson d'azote selon des techniques précises surtout lorsque son titre doit servir d'étalon.

- raison théorique parce que nous allons calculer le pourcentage en moles d'eau lourde dans l'eau légère de cette eau de première synthèse en tenant compte de tous les rectificatifs qui n'auront plus ensuite à entrer en ligne de compte. La seule erreur que nous introduirons ensuite consistera à ne pas retrancher de la masse d'eau pesée la quantité d'eau lourde que l'on introduit du fait que l'eau permutée contient 150 à 170 p. p. m. d'eau lourde. Ce facteur alourdirait encore le calcul pour une augmentation de précision absolument négligeable.

Il nous semble nécessaire d'éclairer cet exposé par le calcul relatif à l'eau de première synthèse.

Nous avons mélangé :

15,6114 g d'eau à 99,756 % de D_2O en moles

30,6991 g de H_2O à 154 p. p. m. de D_2O en moles.

Nombre de moles H_2O = 30,6991 / 18,016 + (15,6114 / 18,016) 0,00244

Nombre de moles D_2O = (15,6114 / 20,016) 0,99756

En négligeant l'eau légère apportée par l'eau lourde on trouve que cette eau de première synthèse est à 31,39 % en moles de D_2O.

a) En ne négligeant plus H_2O apportée par D_2O

$$\text{Nombre de moles} = \frac{30,6991}{18,016} + \frac{15,6114}{20,016} + \frac{15,6114}{18,016} \cdot 0,00244 = 2,4871$$

% D_2O en moles dans cette eau = 0,7805 / 2,4871 = 31,38 %

b) En tenant compte des 154 p. p. m. de D_2O apportées par H_2O qui représentent $30,6991 . 154 . 10^{-6}/20,016 = 2,363 . 10^{-4}$ moles D_2O.

Compte tenu d'une légère diminution de la masse totale de H_2O nous obtenons

% D_2O en moles = 31,40 %

Ce calcul montre que les simplifications que nous envisagions tout d'abord n'apportent qu'une erreur négligeable. Pour le calcul des titres relatifs aux solutions étalons, nous tiendrons compte principalement de la masse d'eau lourde apportée par l'eau légère pesée et par celle que renferme l'eau de première synthèse puisqu'à dilution importante, cet apport en eau lourde devient sensible.

Exemple de calcul pour une eau étalon

On a pesé

2,4951 g d'eau à 31,40 % en moles de D_2O

6,4253 g d'eau ordinaire permutée.

Sur 100 moles d'eau de première synthèse nous avons :

31,4 moles D_2O = 31,4. 20,016 / 100 = 6,284 g D_2O

68,6 moles H_2O = 68,6. 18,016 / 100 = 12,359 g d'H_2O

soit pour D_2O 100. 6,284 / 18,643 = 33,7 % en poids

pour H_2O 100. 12,359 / 18,643 = 66,3 % en poids

Masse H_2O = 2,4951.0,663 = 1,6542 g

+ masse pesée = 6,4253 g

⟶ 8,0795 g

Masse D_2O = 2,4951. 0,337 = 0,8408 g

+ 6,4253. 1,54. 10^{-4} = 9,8949. 10^{-4} g

$\longrightarrow$ 0,84179 g

% D_2O en moles = 100 / (148,0795 / 0,84179. 0,900) = 8,57 %

Ajoutons pour en finir avec ces eaux étalons que deux d'entre elles ont été prises au hasard et vérifiées par spectrométrie de masse au C.E.N. Saclay (*).

% calculé	% mesuré
1,028	1,027
8,57	8,42

Combustion des substances organiques.

Elles ont lieu dans un four prévu pour la semi-microanalyse élémentaire des matières organiques par combustion (HERRMANN - MORITZ). La substance est brûlée en atmosphère d'oxygène dans un tube de quartz sur le garnissage duquel nous reviendrons. L'extrêmité du tube à combustion est munie d'un rodage femelle normalisé n° 0 passant juste dans la "grenade" et sur lequel s'adapte un tube en U muni de rodages mâle et femelle à ses extrêmités. A l'autre extrêmité du tube on place une garde remplie d'anhydrone $Mg(ClO4)_2$. Pendant la combustion le tube en U est plongé dans un vase Dewar rempli de neige carbonique additionnée d'un mélange $CHCl_3$ - CCl_4 "50-50". C'est dans ces conditions que se condensent les gouttelettes d'eau provenant de la combustion. Un débitmètre à oxygène permet de délivrer de 40 à 600 cc de gaz par minute, le débit moyen pour la combustion étant de 25 cc par minute, l'excédent est dérivé au moyen d'une soupape à mercure qui délivre le débit sous la pression nécessitée par la perte de charge due au tube.

Garnissage du tube à combustion.

Pour la majorité des produits organiques il suffit d'un garnissage d'oxyde de cuivre en fils et d'un frein anti-retour composé d'un rouleau de toile de cuivre oxydée.

Pour les produits halogénés il faut ajouter de la ponce argentée que nous avons dû préparer à cet effet.

On garnit donc la partie du tube de quartz qui sera comprise dans le four fixe de trois fractions égales de l'aval vers l'amont :

- une de ponce argentée.
- une de ponce argentée mélangée par moitié à de l'oxyde de cuivre.
- une d'oxyde de cuivre.

CuO est utilisable après chauffage au rouge dans une capsule de nickel.

Pour éviter que la substance organique vaporisée ne passe trop vite à travers cet ensemble on crée une perte de charge en garnissant de coton de quartz la partie du tube qui se trouve dans la "grenade" et en séparant les trois fractions par des tampons d'amiante cardée épais de 7 mm environ et disposés en trois opérations dans l'espace qui leur est réservé. (**)

Distillation de l'eau de combustion.

C'est une sorte de lyophilisation car elle a lieu sans chauffage appréciable et sous le vide d'une pompe à palettes (37-4). Elle consiste à mettre un peu de permanganate de potassium dans le premier tube revenu à la température ambiante, et à faire refluer l'eau sur une microflamme, les extrémités du tube étant bouchées. On monte ensuite un deuxième tube contenant un peu de carbonate de sodium ANHYDRE à la suite du premier avec un troisième tube récepteur spécial où se fait la prise de vide. Les tubes contenant un produit solide sont assortis d'un tampon de coton de quartz destiné à filtrer un éventuel entraînement et on distille du premier tube vers le second plongé alors dans un dewar rempli du mélange réfrigérant déjà cité ; puis le dewar étant déplacé sous le dernier tube et remplacé par un bécher d'eau tiède, on distille du deuxième tube vers le troisième. Le tube vide ayant été coupé par l'intermédiaire d'une garde à anhydrone et la glace qui s'est formée étant fondue on la pipette à l'aide d'un tube capillaire muni d'une aiguille hypodermique relié à la

---

* Je remercie à cette occasion Mr. BOTTER et Mme. MERLIVAT (Service des isotopes stables).

** Vifs remerciements à Mme. DUVERNIER. (Section des molécules marquées).

bouche par l'intermédiaire d'un joint de LEUR à fin de mesure dans le gradient de densité.

Précision : Avec SHINER (52-4) nous estimons l'incertitude à ±2 %.

La reproductibilité ne dépend pas tant du gradient qui nous donne par exemple pour une même combustion 7,3 % et 7,25 % (ce qui représente une incertitude inférieure à 0,7 %) que de la combustion elle-même où l'on risque d'autant plus de détitrer l'eau que l'on brûle moins de produit organique, ce à quoi nous avons souvent été amené pour une conservation acceptable de la ponce argentée.

Dans des circonstances différentes nous avons obtenu :

7,65 %	7,75 %	7,62 %	$\Delta c / c < 1,7$ %
9,82 %	9,84 %	9,85 %	$\Delta c / c < 0,3$ %
8,68 %	8,55 %	8,71 %	pour 8,71 % substance étalon.

Il en est résulté pour les produits utilisés les teneurs suivantes en deutérium (Tableau VII).

Tableau VII

Teneurs en Deutérium des produits envisagés.

Produit	% de deutération par D
chloro 2 d 1 cyclopentanol cis	94,2 ± 0,9 %
" " " trans	95,3 ± 0,3
chloro 2 d 1 cyclohexanol cis	92,1 ± 0,6
" " " cis + trans	92,9 ± 0,3
phényle 1 chloro 1 deutéro 2 propanol 2 thréo	96,8 ± 1

Nous ajouterons deux remarques :

a) Le chiffre d'incertitude donné correspond simplement à la reproductibilité effective et non pas à l'erreur la plus probable donnée par la formule $\varepsilon p = 0,6745 (\Sigma y^2 / n - 1)^{1/2}$ (52 - 9) où n est le nombre de mesures, y correspond pour une mesure donnée à la différence entre celle-ci et une valeur approchée X de la mesure juste qui est calculée à l'aide de la moyenne de ces mesures. Nous n'avons pas en effet réalisé suffisamment de dosages sur une même substance pour que cet εp ait un sens. Nous l'évaluons en accord avec SHINER (54-2) à ± 1 %.

b) Les teneurs en deutérium manifestent un écart par rapport à 100 % qui ne peut être imputé aux seules erreurs expérimentales. Nous l'attribuons d'une part à la pureté de LiD utilisé (91,3 % selon analyse) d'autre part aux échanges éventuels en cours de synthèse. Signalons que si les auteurs qui se contentent de 50 % sont très rares, ceux qui travaillent avec la certitude de plus de 75 % le sont moins ; la grande majorité annonçant des teneurs en deutérium comprises entre 92 et 97 %.

III - SEPARATION PAR CHROMATOGRAPHIE

Nous avons déjà parlé de la difficulté d'obtenir pure une chlorhydrine trans avec un deutérium sur le carbone porteur de la fonction alcool. Effectivement pour le chloro 2 d 1 cyclopentanol la distillation a donné un échantillon à 34 % de cet isomère. L'exploitation des cinétiques effectuées sur un tel mélange conduit à une indétermination prohibitive de ±19,8 % (p. 31).

Nous avons donc cherché à enrichir beaucoup plus sérieusement en trans cette chlorhydrine cyclopentanique par chromatographie d'absorption. Après avoir obtenu très laborieusement des résultats médiocres avec cette technique, nous avons essayé la chromatographie en phase gazeuse (*). La séparation des deux chlorhydrines sur une colonne de 65 cm garnie d'un mélange de brique pilée (maille 60-80) et de 19 % d'éther éthylique d'oxyde d'éthylène et d'oxyde de propylène (UCON POLAR - Aérograph) s'est avérée satisfaisante. Cette analyse a donné trois pics séparés par une distance supérieure à leur largeur à mi-hauteur le premier probablement imputable à de la cétone chlorée (11 % environ) le second à la chlorhydrine cis et le troisième à la chlorhydrine trans.

---

* chromatographe Prolabo-Enregistreur SEFRAM-GRAPHISPOT type G.R.C.

Les caractéristiques de la séparation nous permettaient de collecter les fractions à condition de changer la sensibilité et d'injecter plus de produit que pour une analyse.

Nous avons ainsi séparé environ 1 200 mg de produit (**) dont l'analyse chromatographique a donné ensuite 4,4 % de cis avec les deux seuls pics du cis et du trans. Cette analyse faite sur une colonne de même garnissage que la précédente mais de longueur 1,35 m donne une séparation telle que les pics du cis h = 25 mm, largeur à mi-hauteur = 8 mm et du trans h = 200 mm, largeur à mi-hauteur = 22 mm voient leurs axes de symétrie distants d'environ 155 mm avec la sensibilité 1 de l'enregistreur.

Une difficulté subsiste : le dosage chimique n'a révélé que 90,7 % de chlore total. Nous attribuons les 9,3 % de produit non chloré qui ne sont pas détectables par chromatographie (de nombreux essais avec conditions variées ont été faits à cette fin) à l'entraînement de la phase stationnaire : effectivement cet entraînement qui est de tradition orale chez les spécialistes de la chromatographie en phase gazeuse (*) a été vérifié dans notre cas. Nous avons recueilli 22,5 mg de phase stationnaire en 7 heures de fonctionnement correspondant approximativement au temps nécessaire pour recueillir 200 mg de chloralcool.

IV - EXPERIENCES CINETIQUES.

Il a été montré (57-3 p. 106) que les solutions aqueuses d'éthanol ne convenaient pas en solvolyse parce que l'acide libéré se fixe sur le solvant dans des proportions non négligeables. Aussi a-t-il été décidé d'employer des solutions aqueuses de dioxanne qui ne subissent pas d'altération importante. Mais pour comparer les déshalogénations alcalines à diverses températures il faut les avoir pratiquées dans les mêmes conditions de solvants. Or celles des produits rapides (trans) devant être faites à -16° ou -27° les mélanges d'eau-alcool présentent seuls dans ce cas des garanties suffisantes de fluidité. L'alcool à 95° du commerce est purifié par distillation sur de la poudre de zinc de façon que son point d'ébullition soit constant. La purification du dioxanne est menée selon la technique de VOGEL (48-1) par reflux pendant plusieurs heures suivi d'une distillation à travers une colonne Vigreux de 2 plateaux théoriques. Il est conservé sur du sodium en fils qui le maintient anhydre.

S'il va de soi que des constantes cinétiques doivent être comparées dans les mêmes conditions de solvant, précisons à titre d'information que le chloro 2 deutéro 1 cyclopentanol à 18,7 % de trans voit sa constante de solvolyse à 100° passer de 9,39. 10^{-4} dans l'alcool "50 H_2O" à 8,66. 10^{-4} dans le dioxanne "50 H_2O".

Préparation des cinétiques.

Nous avons donc pratiqué toutes les solvolyses dans un solvant dioxanne "50 H_2O" avec (ClO_4Na) 0,048 N sauf indication contraire et toutes les déshalogénations alcalines dans un solvant alcool 95° "50 H_2O". La composition exacte de ces milieux est précisée en partie expérimentale.

Les déshalogénations alcalines des produits lents ont été faites à 42° pour la plupart. Celle du chloro 2 deutéro 1 cyclopentanol cis a été de plus faite à 30° ce qui permet une estimation de l'énergie d'activation Arrhénius des composés de ce type -E = 19,6 Kcal / mole-

Le calcul des constantes de vitesse est classique :

solvolyses : $dA / dt = -k (A)$ ce qui conduit à

$$kt = \text{Log } (Ao / Ao - x) = \text{Log } (100 / \% \text{ restant})$$

déshalogénations alcalines : $dA / dt = -k (A) (B)$

c'est-à-dire si $(A) = (B)$ $\quad kt = 1 / (A) - 1 / (A)o$

et si $(A) \neq (B)$ $\quad kt = (1 / b - a) \text{ Log } b (a - x) / a (b - x)$

ce à quoi on est amené pour la précision des constantes.

---

* Nous remercions M. BARET (Section des molécules marquées) pour sa bienveillance et ses excellents conseils.

** température colonne = 120°. Surchauffe 50-80. Hydrogène 300 g / cm^2. débit 7,8 cc / mn.

Etude des mélanges.

On sait que la réduction d'une chloro-cétone par l'hydrure ou le deutérure d'aluminium lithium donne un mélange de deux chlorhydrines cis et trans en proportions variables. On peut isoler le cis pur en éliminant le trans par une purification mise au point grâce aux résultats cinétiques de déshalogénation alcaline mais le trans pur n'est pas isolable de cette façon. La question s'est donc posée de dégager sa constante de vitesse à partir du mélange. Ce n'était pas gênant en déshalogénation alcaline puisque le trans à basse température pouvait-être minéralisé à 98 % sans que 2 % du produit cis soient touchés (k trans / k cis > 500) mais les constantes de solvolyse étant très proches, il fallait tenir compte de la réaction des deux produits. Aussi avons-nous procédé par comparaison entre les solvolyses du produit cis pur et celles du mélange de façon à mesurer en chaque point de la solvolyse du mélange la proportion due au trans pur ce qui a donné lieu au calcul dont un exemple est indiqué page suivante.

Calcul de la constante de solvolyse du :

chloro 2 deutéro 1 cyclohexanol trans

connaissant k mélange à 34,6 % trans = $2,52.\ 10^{-4}$ mn^{-1}

k cis = $2,45.\ 10^{-4}$ mn^{-1}

Tableau VIII.

Calcul de constante de solvolyse avec un mélange.

	CIS + TRANS				CIS				TRANS		
t	log C/Co		100C/Co	Chlore minéralisé	log C/Co		100C/Co	% Cl minéralisé par rapport au Cl cis	% Cl minéralisé par rapport au Cl total	% Cl minéralisé par rapport au Cl trans	$\log \frac{1}{1 - C/Co}$
30	$3,28.\ 10^{-3}$	1,99672	99,2	0,8	$3,195.\ 10^{-3}$	1,99680	99,2	0,8	0,523	0,277	0,801	0,004
60	6,56	,99344	98,5	1,5	6,39	,99361	98,6	1,4	0,915	0,585	1,692	,0075
90	9,84	,99016	97,75	2,25	9,58	,99042	97,8	2,2	1,438	0,812	2,35	,0105
120	13,12	,98688	97	3	12,77	,98723	97,1	2,9	1,896	1,104	3,19	,014
180	19,7	,9803	95,6	4,4	19,15	,98085	95,6	4,4	2,875	1,625	4,695	,02.
240	26,25	,97375	94,1	5,9	25,55	,97445	94,3	5,7	3,78	2,17	6,27	,0285
300	32,8	,9672	92,8	7,2	31,9	,9681	92,9	7,1	4,64	2,56	7,4	,0335
360	39,4	,9606	91,3	8,7	38,3	,9617	91,6	8,4	5,48	3,21	9,27	,0425
480	52,5	,9475	88,6	11,4	51,05	,94895	88,9	11,11	7,25	4,15	12	,056
540	59,05	,94095	87,3	12,7	57,4	,9426	87,4	12,6	8,23	4,47	12,92	,0602
600	65,65	,93435	86	14	63,9	,9361	86,25	13,75	8,98	5,02	14,52	,0682
660	72,2	,9278	84,8	15,2	70,25	,92975	85	15	9,8	5,4	15,62	,074
800	87,5	,9125	81,8	18,2	85,1	,9149	82,2	17,8	11,64	6,56	18,95	,09.5
1 000	109,4	,8906	77,8	22,2	106,5	,8935	78,25	21,75	14,22	7,98	23,06	,14
1 200	131,2	,8688	73,9	26,1	127,7	,8723	74,6	25,4	16,6	9,5	27,45	,1685
1 400	153,1	,8469	70,3	29,7	149	,851	71	29	18,95	10,75	31,1	,182
2 000	219,5	,7815	60,45	39,55	213	,787	61,2	38,8	25,38	14,17	40,95	,225
2 500	273,2	,7268	53,3	46,7	266	,734	54,2	45,8	29,95	16,75	48,4	,2875
3 000	328,2	,6718	47,05	52,95	319,5	,6805	47,9	52,1	34,07	18,86	54,56	,3425
3 500	382,9	,6171	41,4	58,6	371	,629	42,5	57,5	37,6	19	54,91	,3465

Il conduit au résultat : pente = $\frac{242.\ 10^{-4} - 1380.\ 10^{-4}}{- 981,2} = 1,16.\ 10^{-4}$

$k = 2,67.\ 10^{-4}\ min^{-1}$

L'allure des courbes correspondantes est donnée page suivante. (fig. 1)

Précision des résultats.

Deux catégories d'erreurs risquent d'intervenir dans nos cinétiques : des erreurs systématiques difficiles à déceler et des erreurs accidentelles apparentes sur la droite d'anamorphose par exemple. < 3,5 %.

Pour éliminer les erreurs systématiques on accorde tout son soin au matériel volumétrique et aux solutions étalons ; reste une incertitude sur la méthode de mesure mais la reproductibilité des cinétiques coup sur coup ou à des époques différentes dans un domaine toujours plus petit que celui de l'incertitude annoncée est un gage de l'absence d'erreurs systématiques.

Les erreurs accidentelles sont dues à l'imprécision des mesures. On élimine les causes importantes d'erreur sur les mesures de température - tous nos thermomètre sont vérifiés à l'aide

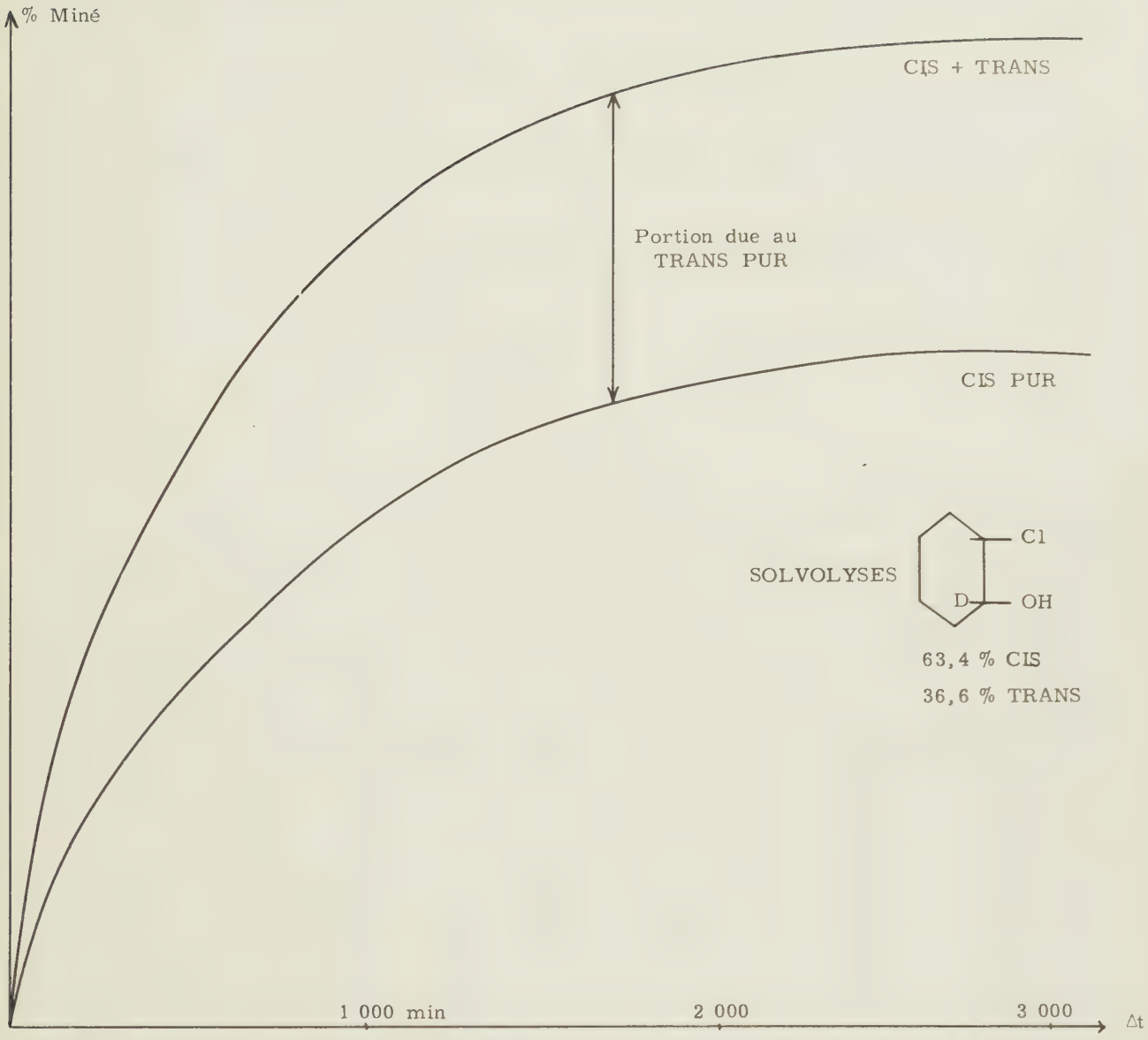


Fig. 1 - Allure des courbes d'un produit cis pur et du mélange d'isomères dans le cas d'une solvolyse.

de thermomètres étalons et de temps. Les erreurs de quelques secondes qui peuvent se glisser dans la technique "en ampoules" n'ont qu'une influence absolument négligeable sur un temps de demi - cinétique de l'ordre de 2 000 minutes tandis que ces mêmes erreurs sont minimisées dans le cas de la technique en matras destinée à des cinétiques plus rapides (350 à 400 minutes comme temps de demi-réaction). Seule l'imprécision sur le temps zéro est importante du fait de la mise en température des ampoules, d'autant plus longue que la température de réaction est plus éloignée de l'ambiante. En faisant appel aux méthodes statistiques nous disposons de l'évaluation ci-après de l'erreur la plus probable

$$\varepsilon p = 0,6745 \, (\Sigma y^2 / n - 1)^{1/2} \qquad (52 - 9)$$

n est le nombre de mesures

y est la différence pour une mesure donnée entre celle-ci et une valeur approchée de la mesure juste calculée à l'aide de la ponte de la "meilleure droite" définie ici par la "méthode des barycentres".

Il est souhaitable de procéder à ce calcul pour chaque type de cinétique ; voici un calcul destiné à éclairer nos explications : (Tableau IX).

Déshalogénation alcaline du chloro 2 deutéro 1 cyclopentanol à 34,1 % de trans (-27°C).

Concentration en chlorhydrine totale = 0,0151

$(a) = (\text{Chl. trans})_o = 0,0051$

$n = 14$

$(b) = (\text{soude})_o = 0,0187$

Tableau IX

Calcul de l'écart moyen de la moyenne (exemple)

t min.	% trans miné.	$\log \frac{a(b-x)}{b(a-x)}$	log théorique	$X = \log th + y_o$	$y = X - \log exp$
3	1,89	0,0054	0,0040	0,0236	+ 0,0182
13	10,89	,0365	,0176	,0372	+ ,0006
26	17,82	,0626	,0353	,0549	- ,0077
51	24,65	,0915	,0693	,0889	- ,0026
71	30,72	,1201	,0964	,1160	- ,0041
90	35,27	,1435	,1223	,1419	- ,0016
129	44,56	,1995	,1753	,1949	- ,0046
174	53,48	,2617	,2364	,2560	- ,0057
210	58,03	,2996	,2854	,3050	+ ,0054
240	62,20	,3393	,3262	,3458	+ ,0065
274	67,51	,3970	,3723	,3919	+ ,0051
303	69,79	,4250	,4177	,4373	+ ,0123
354	75,10	,5006	,4810	,5006	0,0000
417	80,41	,5960	,5667	,5863	- ,0097

$$\Sigma (y)^2 = 48\,554. \; 10^{-8}$$

L'exploitation de log a(b-x) / b(a-x) nous a permis le calcul de la pente de "la meilleure droite" c'est-à-dire celle qui passe par les barycentres G_1 et G_2.

Soit α cette pente = $13,59. \; 10^{-4}$

Les coordonnées des barycentres sont

G_1 | $y_1 = 0,094$; $t_1 = 54,71$

G_2 | $y_2 = 0,4027$; $t_2 = 281,7$

et l'ordonnée à l'origine de cette "meilleure droite" est $y_o = 0,0196$

$$\varepsilon p = 0,6745\ (48,554.\ 10^{-8} / 13)^{1/2} = 41,22.\ 10^{-4}$$

Les ordonnées des deux barycentres utilisés pour le calcul de la pente deviennent :

$$\Sigma\ ci / ni = 0,094 \pm 0,0041$$

$$\Sigma\ cj / nj = 0,4027 \pm 0,0041$$

Sachant que $\Sigma\ tj / nj - \Sigma\ ti / ni = 227$ nous avons les valeurs extrêmes de la pente en écrivant :

$$\alpha_1 = \frac{0,4027 + 0,0041 - (0,094 - 0,0041)}{227} = \alpha_1 + \frac{0,0082}{221}$$

$$\alpha_2 = \frac{0,4027 - 0,0041 - (0,094 + 0,0041)}{227} = \alpha_2 - \frac{0,0082}{221}$$

Ainsi la pente devient :

$$\alpha = (13,59 \pm 0,36).\ 10^{-4}$$

$$k = \alpha / 0,434\ (b-a) = 0,231 \pm 0,006$$

$$\Delta k / k = 2,59\ \%$$

Nous rappelons que l'on a autant de chances de se trouver en deçà qu'en delà de cette erreur probable. Pourtant le calcul de l'erreur la plus probable est infiniment moins favorable que la simple reproductibilité des cinétiques. Il dénonce en effet une incertitude de 1,22 % pour une solvolyse et de 2,6 % pour une déshalogénation alcaline. Alors que nous avons des reproductibilités qui sont respectivement de 0,1 % et 0,97 %.

Mais c'est ce calcul qui nous a montré l'impossibilité d'accéder à la mesure de l'effet isotopique avec un chloro 2 d 1 cyclopentanol à 34 % de trans seulement puisque cet effet de 27 % était entaché d'une incertitude de 19,8 %.

La reproductibilité et sur les constantes de vitesse elles-mêmes et sur l'effet isotopique dans deux solvants différents nous a conduit à maintenir notre résultat pourtant faible en solvolyse SN_1 (1,05 ± 0,004). Il est d'ailleurs compatible avec ceux trouvés dans la littérature. (58-6 ; 60-2).

QUATRIÈME CHAPITRE

EXPÉRIMENTATIONS CONCERNANT SYNTHÈSES ET MISE EN ŒUVRE DES CINÉTIQUES

a) Chloro 2 cyclohexanone.

Préparée selon la méthode de M.S. NEWMAN (45-1) elle a été obtenue cristallisée.

b) Chloro 2 cyclohexanol trans.

Action d'HCl sur l'époxycyclohexane (58-1)

c) Chloro 2 cyclohexanol cis et trans.

13,25 g ($1/10^{e}$ de mole) de chlorocyclohexanone dans 100 cc d'éther anhydre sont ajoutés de façon à maintenir le reflux dans 100 cc d'éther anhydre où sont dissouts 1,05 g ($1/40^{e}$ de mole + 10 %) d'$AlLiH_4$.

On maintient l'agitation une à deux heures puis décompose toujours sous agitation par HCl 3 N et ensuite HCl concentré jusqu'à ce que tout soit passé en solution. On extrait 3 fois la couche aqueuse à l'éther, réunit les éthers que l'on lave à l'eau saturée de Cl Na jusqu'à neutralité, sèche sur SO_4Na_2 chasse l'éther et distille avec 4 plateaux théoriques et taux de reflux supérieur à 95 %. Eb 59°/ 1 mm. Le produit brut contient 44,9 % de trans et 99,9 % de chlore total. Dosage vérifié par chromatographie en phase gazeuse. Absence de chlorocétone vérifiée par spectre I.R.

d) Chloro 2 cyclohexanol cis.

Purification à partir du mélange précédent selon technique (58-2). Le produit à traiter est agité pendant au moins 1h 30 avec la quantité stoechiométrique de soude à 1 % correspondant au produit trans. On extrait trois fois à l'éther anhydre, lave deux fois à l'eau permutée sèche sur SO_4Na_2, chasse l'éther et distille avec 4 plateaux théoriques et taux de reflux supérieur à 95 %. Eb 61° / 25 mm.

F = 35° - 37° 99,9 % chlore.

Une première purification a donné un produit à 6,5 % de trans. Après la deuxième il en contient moins de 0,5 %.

e) Deutérure d'aluminium -lithium.

Pour 15 % en mole, on dissout 40 g Br_3Al anhydre dans 110 cc d'éther anhydre refroidis dans la glace. Dans un ballon à trois tubulures (agitateur, ampoule à brome, réfrigérant) on dispose 5,4 g de LiD dans 300 cc d'éther anhydre. On provoque un léger reflux que l'on maintient par addition en 90 minutes de la solution de Br_3Al. On maintient l'agitation plusieurs heures pour améliorer le rendement qui atteint 80 % -11,9 % en moles-

f) Chlore 2 d1cyclohexanol cis + trans.

Avec 11,9 % en moles de D.A.L. on peut réduire 48,5 % de chlorocétone. On n'en prend que 40 % (53 g) pour rester en excès de D.A.L. Même méthode que c).

Rendement 75 % -Eb. 62 - 63° / 2 mm ; 34,9 % trans ; 100,1 % chlore.

Dosages en excellent accord avec la chromatographie en phase gazeuse. Absence de chlorocétone vérifiée par spectre I.R. Pureté isotopique 92,9 ± 0,3 %.

g) Chlore 2 d 1 cyclohexanol cis.

Même méthode que d) F = 35,5° - 36,5°.

Proportion de trans < 1 %.

Dosage par technique au matras, car le produit cis est attaqué à froid par la soude.

Pureté isotopique 92,1 ± 0,6 %.

h) Chlorocyclopentanone.

Dans un tricol de 3 litres (pour parer aux expansions brutales) muni d'un agitateur et d'un thermomètre, on fait passer un courant de chlore dans 180 g de cyclopentanone + 108 g de carbonate de calcium pulvérulent + 240 cc d'eau.

On agite à température ambiante jusqu'à ce que surnage une couche jaune. On arrête alors l'agitation et laisse monter la température de 25° à 60° environ. A la vue de petites bulles on reprend l'agitation et refroidit immédiatement avec un grand bain d'eau. On laisse ensuite tourner pendant au moins une heure c'est-à-dire jusqu'à disparition du carbonate. On arrête alors immédiatement l'arrivée de chlore, extrait deux fois à l'éther, lave à l'eau sans trop agiter, sèche sur SO_4Na_2, chasse l'éther au bain marie puis sous le rétrogradateur où l'on distille avec 4 plateaux théoriques et taux de reflux important. On prend le coeur entre 60° et 110° que l'on redistille ensuite. Eb. 85° / 20 mn. Le taux de chlore n'étant pas en général satisfaisant pour la pureté de la chlorhydrine ultérieure, on élimine 20 % de tête et 10 % de queue dans une nouvelle distillation jusqu'à obtention d'un taux de chlore supérieur à 99 % mais inférieur à 101 %.

i) Chlorocyclopentanol cis + trans.

La réduction par l'hydrure d'aluminium - lithium faite comme en c) n'exige pas de précaution particulière car le mélange obtenu, s'il est à faible proportion de trans - 13,3 % pour 98 % de chlore total - n'en est que mieux pour l'obtention du cis pur. Eb. 54° / 2 mm.

j) Chlorocyclopentanol cis.

Même méthode que d). Dosage par technique "en matras".

Le 1er essai donne un produit à 4 % de trans.

Le 2e " " " " à moins de 0,5 % de trans. Eb. 40° / 0,5 mm.

k) Chloro 2 d 1 cyclopentanol cis + trans.

Dans une solution de 3,79 g de D.A.L. et 600 cc d'éther anhydre, on verse très lentement 38,5 g de chlorocyclopentanone (0,32 mole). On laisse l'agitation toute une nuit et après avoir refroidi le ballon par de la glace on décompose très lentement avec HCl 3 N glacé puis HCl concentré glacé et on pratique l'extraction comme en c). Le produit brut titrant 14 % de trans, on distille sous 20 mm avec une colonne d'au moins 4 plateaux théoriques et un reflux supérieur à 95 % pour éliminer 75 % de tête passant à 68°, puis on obtient ensuite 2 à 3 cc de produit passant entre 72° et 84° sous 20 mm qui titrent 34,1 % de trans.

Pureté isotopique 95,3 ± 0,3 %.

l) Chloro 2 d 1 cyclopentanol cis.

Pour obtenir en une seule purification un produit à moins de 1 % de trans, nous avons employé une technique due à Mme. LAURENT - DIEUZEIDE (60-7) qui consiste à solubiliser le produit dans l'eau - acétone "50-50" pour qu'il n'y ait pas d'hétérogénéité lors de l'action de la soude.

30 g de chlorhydrine (0,24 mole) à 10 % de trans sont mis en solution dans 50 cc de solvant hydroacétonique. On laisse tomber goutte à goutte 25 cc de soude normale en une heure. On agite pendant une heure encore puis on chasse l'acétone sous vide sans chauffer. Lorsque la chlorhydrine se manifeste dans le mélange par une tache jaune, on peut reprendre à l'éther après avoir saturé de NO_3K, sécher sur SO_4Na_2, chasser l'éther et distiller. 0,3 % de trans; Eb. 54° / 4 mm.

Pureté isotopique 94,2 ± 0,9 % - Rendement 60 % après distillation.

m) Phényle 1 chloro 1 propanone.

On distille la benzyle méthyle cétone jusqu'à ce que l'indice de réfraction soit n_D^{20} = 1,517 et on la chlore selon la technique de Mac PHEE et KLINGSBERG (44-1). La distillation sépare en tête un résidus non chloré.

n_D^{20} = 1,537 - Eb. 115° - 118° / 16 mm 100,5 % de chlore.

n) Phényle 1 chloro 1 propanol 2.

La réduction à basse température malgré son meilleur rendement est abandonnée parce qu'elle laisse trop de chlorocétone non réduite (60-7).

100 g de produit (0,59 mole) sont ajoutés dans 500 cc d'éther anhydre à une suspension de 7,41 g (0,19 mole) de H.A.L. dans 500 cc d'éther anhydre préalablement chauffée à léger reflux. On laisse ensuite tourner 37 heures puis décompose avec HC13N glacé puis HCl concentré glacé, lave les éthers à l'eau saturée de ClNa, sèche évapore et distille.

Eb. 98° - 100° / 1,5 mm.

Rendement total 80 % - sur le coeur 50 %.

97,8 % chlore ; 25,5 % thréo ; 1,30 % chlorocétone.

o) Phényle 1 chloro 1 propanol 2 thréo.

20 g du mélange de chlorhydrines obtenu ci-dessus sont mis dans 600 cc d'une solution hydroacétonique "50-50" agitée et refroidie à moins 15°C. On ajoute goutte à goutte en 1h 30 la quantité steechiométrique + 5 % de soude normale aqueuse. Après agitation pendant une heure de plus on ramène à la température ordinaire et chasse l'acétone sous vide. Quand apparaît la couche huileuse, on la décante, extrait les eaux à l'éther que l'on mélange à cette couche huileuse, sèche, évapore et distille plusieurs fractions.

La 1ère passe à 68° sous 15 mm
La dernière à 94° - 110° sous 1,5 mm est à nouveau dosée.

89 % de chlore ; 96,7 % d'isomère thréo.

p) Phényle 1 chloro 1 d 2 propanol 2.

Réduction homologue de n) mais avec le D.A.L.

Eb. 90°/1 mm - 58 % thréo - 3,4 % chlorocétone

q) Phényle 1 chloro 1 d2 propanol 2 thréo.

Purification analogue à celle indiquée en o).

Eb. 80° / 0,4 mm ; 96,5 % thréo ; 0,6 % chlorocétone ; 92,5 % chlore.

Pureté isotopique 96,8 % ±1 %.

MISE EN OEUVRE DES EXPERIENCES CINETIQUES

Solvants.

Dioxanne "50 H_2O" - Le produit organique est mis dans une fiole jaugée de 100 ml avec un peu de dioxanne pour qu'il s'y solubilise. On y ajoute l'eau renfermant éventuellement les réactifs minéraux et contenue dans une fiole jaugée de 50 ml. On rince cette fiole trois fois avec du dioxanne que l'on verse ensuite dans la fiole jaugée de 100 ml ; on agite vigoureusement et on complète jusqu'au trait de jauge avec du dioxanne.

Alcool 95 "50 H_2O" - Même manipulation que ci-dessus en remplaçant le dioxanne par de l'alcool à 95° distillé sur poudre de zinc et recueilli à point d'ébullition constant.

Mise en température.

Vu la très faible réactivité de nos produits en solvolyse à la température ambiante, nous avons réparti les prises d'essai dans des ampoules scellées qui étaient plongées ensemble dans le thermostat et la chute de 2 à 3° était compensée au bout de quelques minutes, temps que nous choisissions pour faire notre première prise d'essai correspondant à v_o et à t_o dans le calcul de la constante de vitesse.

Trois ou quatre ampoules étaient toutefois artificiellement "retardées" pour couvrir la zone trop importante correspondant à la nuit.

Au contraire, pour les déshalogénations alcalines, il a été indispensable même pour les produits cis d'opérer dans un matras où l'on avait au préalable pesé le produit et qui séjournait dans le thermostat (à 42°C) à côté du ballon d'eau - alcool et du ballon de soude - alcool. Lorsque la mise en température était certainement achevée le contenu des ballons était dans l'ordre ci-dessus "précipité" dans le matras. Le temps zéro étant compté à la fin de l'addition de soude - alcool, avant l'agitation du matras. Il n'a pas été tenu compte de la dilatation du solvant.

Pour les cinétiques à froid on introduit 95 cc de soude - alcool dans le matras et lorsqu'ils sont à température convenable on y ajoute au temps zéro le plus vite possible 5 cc d'eau - alcool contenant le produit organique (58-1).

La concentration initiale en chlorhydrine est obtenue par un point infini prélevé dans les mêmes conditions que pour la cinétique mais sans addition du cc de NO_3H concentré destiné à bloquer la réaction. Au besoin la prise d'essai est mise en ampoule scellée et portée à 100°.

(Pour que la température du thermostat réfrigérant soit constante, nous avons dû réchauffer l'alcool avec une résistance dévoltée commandée par un thermo-contact).

Dosage des ions halogènes.

La potentiométrie permet des concentrations plus faibles que la méthode de CHARPENTIER - VOLHARD et malgré son manque de précision pour des variations de concentrations en ions chlorures faibles par rapport à la concentration initiale nous l'avons utilisée pour travailler en solution 0,0I N environ (TACUSSEL T.S.4.). Une prise d'essai contenant environ 5. 10^{-5} mole est additionnée d'eau et de 1 cc de NO_3H concentré de façon que la quantité de liquide soit constante d'un dosage au suivant. On ajoute le nitrate d'argent en solution 0,0I N jusqu'à ce que le potentiel atteigne 247,5 mV (47,5 mV sur la gamme étalée, le décalleur d'origine étant en position convenable). Ce potentiel a été repéré et maintes fois vérifié par dosage point par point d'une solution exactement 0,01 N de chlorure de potassium dans l'alcool 95 - "50 H_2O". Le passage de l'alcool au dioxanne n'a aucun effet sur ce potentiel équivalent.

Ponce argentée.

Piler de la ponce granulée et prendre ce qui passe au tamis de 20 mailles et ce qui est refusé à celui de 40. La chauffer au rouge et la faire tomber encore rouge dans une solution saturée de NO_3Ag (200 g pour 100 cc d'eau). Porter à ébullition quelques minutes. Retirer du chauffage et tirer délicatement sous vide. Décanter le maximum de solution et filtrer le reste sur papier filtre ordinaire. Mettre à l'étuve papier, entonnoir et ponce à 110°. Porter ensuite la ponce séchée au rouge sombre dans une capsule en nickel jusqu'à cessation de l'émission de vapeurs rousses.

Laboratoire de chimie systématique
Faculté des sciences d'ORSAY

RÉSUMÉ

Dans un premier chapitre de ce travail nous avons montré que les causes auxquelles on attribue les effets isotopiques du deutérium forment un faisceau assez touffu dont nous avons cherché à dégager les lignes directrices. Pour cela nous avons envisagé les simplifications que pouvait apporter le concept de modèle athermique qui nous a aidé à aménager un tableau schématique des causes envisageables de l'effet de vitesse. Sur la base des résultats expérimentaux et des considérations théoriques exposés dans la littérature, nous avons ainsi examiné successivement le caractère inducteur des liaisons C-H et C-D qui ne semble avoir que des conséquences réduites en matière d'effet isotopique ; nous avons envisagé le concept d'hyperconjuguaison fragile à nos yeux et ses relations éventuelles avec le comportement des liaisons C-H et C-D ; nous avons évalué les différences d'interactions de non-liaison introduites par les groupements hydrogénés et les groupements deutérés en insistant sur ce concept très accessible qui nous paraît de plus satisfaisant pour expliquer la plupart des phénomènes et que nous avons relié au volume atomique plus faible du deutérium.

A l'issue de cette analyse les chloro 2 deutéro 1 alcools nous sont apparus comme spécialement appropriés pour préciser sur le plan expérimental quelques-unes des questions posées. Plus particulièrement nous avons été conduit à préparer, purifier et étudier le comportement cinétique de cinq d'entre eux : les chloro 2 deutéro 1 cyclopentanols et cyclohexanols cis et trans et le phényle 1 chloro 1 deutéro 2 propanol thréo. La déshalogénation de ces produits dans les conditions où nous l'avons pratiquée implique une ionisation unimoléculaire du chlore sans intervention covalente pour le dernier d'entre eux ; elle implique au contraire un mécanisme concerté qui suppose l'assistance de l'hydrogène (ou du deutérium) pour les structures cis et la participation de l'hydroxyle pour les structures trans.

Le deuxième chapitre renferme nos résultats cinétiques comparés à ceux des homologues non hydroxylés que nous fournit la bibliographie et discutés conformément aux conclusions du chapitre précédent. Nous observons un effet de l'ordre de 2 pour les chloro 2 alcools de configurations cis ; le schéma mécanistique montre d'ailleurs qu'il s'agit d'un effet primaire. Les configurations trans nous donnent un effet beaucoup plus ténu : d'une part il est secondaire, d'autre part, pour le cycle en C6 et le produit à chloro benzylique, il n'y a aucune raison de prévoir un effet en se rapportant aux différences d'interactions de non-liaison. Le ralentissement de 14 à 17% observé pour le cycle en C5 traduit probablement la conformation en "vis-à-vis" de ses substituants.

Dans le troisième chapitre nous indiquons en particulier notre technique pour préparer et doser le deutérure d'aluminium - lithium, pour préparer les chloro - alcools deutérés, pour doser avec les moyens les plus simples le deutérium contenu dans un produit organique (gradient de densité) puis pour séparer une chlorhydrine par chromatographie liquide-gaz.

Après avoir présenté un exposé détaillé de l'expérimentation correspondante nous indiquons les méthodes cinétiques que nous avons utilisées.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1934

1) BERNAL - Proc. Roy. Soc. 144 ; 24

2) MEGAW - Nature. 134 ; 900

1935

1) H. EYRING - J. Chem. Phys. 3 ; 1 074

2) Z INTL et HARDER - Z. Physik Chem. 28 B ; 478

3) BELL et WOLFEIDEN - J. Chem. Soc. 823

4) W.A. WATERS - Physical aspects of organic chemistry Oxford Univ. Press ; 1ère édition chap. 2

1936

1) A.R. UBBELOHDE - Trans Faraday Soc. 32 ; 5-25

2) O. REITZ - Z. Physik Chem. A 176 ; 363

1937

1) A.R. UBBELOHDE - Proc. Roy. Soc. London. A 159 ; 306

2) O. REITZ - Z. Physik Chem. A 179 ; 119

3) H.B. WATSON - "Modern theories of organic chemistry". Oxford Univ. Press ; 1ère édition chap. 2

4) KESTON, RITTENBERG et SCHOENHEIMER - J. Biol. chem. 122 ; 227

1939

1) J.M. ROBERTSON et A.R. UBBELOHDE - Proc. Roy. Soc. London. A 170 222

2) Walter GORDY - J. Chem. Phys. 7 ; 93 —

3) O. REITZ - Z. Physik Chem. A 184 ; 429

1944

1) Mac PHEE et KLINGSBERG - J.A.C.S. 66 ; 1 132

1945

1) M.S. NEWMAN, H.D. FARBMAN et H.HIPSCHER - Org. Synthèses. 25 ; 22

1946

1) O.W. WILSON, A.O.C. NIER et S.R. REIMANN - "Preparation and Measurement of Isotopic Tracers". pp 61-65. J.W. Edwards - Ann Arbor - Michigan

1947

1) RUNDLE - J.A.C.S. 69 ; 1 327 ; 69 ; 1 719

1948

1) VOGEL - Practical Organic Chemistry - London -

1949

1) J.BIGELEISEN - J. Chem. Phys. 17 ; 344, 425, 675
2) F.H. WESTHEIMER et N. NICOLAIDES - J.A.C.S. 71 ; 25
3) MAHE, ROLLET et WILLEMART - Bull. (5). 16 ; 481

1950

1) L. MELANDER - Arkiv Kemi. 2 ; 211

1951

1) Hugh FELKIN - Bull. (5). 18 ; 347

1952

1) T.G. MAJURY et E.W.R. STEACIE - J. Chem. Phys. 20 ; 197-8
2) M.H.J. WIJNEN et E.W.R. STEACIE - ibid. 20 205-7
3) E.S. LEWIS, C.E. BOOZER - J.A.C.S. 74 ; 6 306
4) V.J. SHINER - J.A.C.S. 74 ; 5 285
5) J.W.SIMMONS et J.H. GOLDSTEIN - J. Chem. Phys. 20 ; 122
6) G. BADDELEY et N. GORDON - J. Chem. Soc. 2 190
7) MILLER et Coll. - J. Chem. Phys. 20 ; 1 112
8) WIBERG et SCHMIDT - Z. für Naturf. 76 ; 59
9) A. ANGOT - Compléments de mathématiques -Ed. Revue d'Optique-

1953

1) V.J. SCHINER - J.A.C.S. 75 ; 2 925
2) H.W. HEINE, A. MILLER et W. BARTON - J.A.C.S. 75 ; 4 779
3) DREYFUS, ALAIN - Chem. revs. 236 ; 1 265

1953

4) C.K. INGOLD - Structure and mechanism in organic chemistry -Cornell University Press - New York

1954

1) V. J. SHINER jr. - J.A.C.S. 76 ; 1 603

2) E.S. LEWIS et C.E. BOOZER - ibid. 76 ; 791-4 495

3) V. J. SHINER jr. - Résultats non publiés

4) DIDHU - J. Chem. Phys. 22 ; 1 062

5) DIXON et SCHIESSLER - J.A.C.S. 76 ; 2 198

6) A. PEYRON - Thèses sciences Montpellier

1955

1) K.B. WIBERG - Chem. Revs. 55 ; 713-43

2) R.E. ROBERTSON - Canad. J. Chem. 33 ; 1 536

3) F. BRUTCHER et Th. ROBERTS - Division of organic chemistry of the American chemical society Cincinnati 29 mars - 7 avril 1955 p. 39 N

4) HEATH - THOMAS - Disc. Farad. Soc. 19 ; 38

1956

1) C.E. BOOZER, B.W. PONDER, J.C. TRISTLER et C.E. WIGHTMAN - J.A.C.S. 78 ; 1 506

2) W.D. EMMONS et M.F. HAWTHORNE - ibid. 78 ; 5 593

3) V.J. SHINER jr. - J.A.C.S. 78 ; 2 653

4) E.A. HALEVI et M. NUSSIM - Bull. Rés. Council Israël 5 A ; 263. Ibid. Abstracts of the 20th meeting of the Israël chemical Society Haïfa 3. 12. 56

5) SHIGERU O A E - J.A.C.S. 78 ; 4 032

6) N.G. GAYLORD - Reduction with complex metal hydrides. Interscience Publishers N.Y.

1957

1) E.A. HALEVI - Tétrahedron 1 ; 174

2) V.J. SHINER jr. et C.J. VERBANIC - J.A.C.S. 79 ; 373

3) H. BODOT - Thèse Sciences - Montpellier

4) M. HAISSINSKY - La chimie nucléaire et ses applications p. 207 (Masson Edition)

5) G.V.D. TIERS - J.A.C.S. 79 ; 5 585

6) W.H. SAUNDERS jr., S. ASPERGER et D.H. EDISON - Chem. and Ind. 47 ; 1 417

7) V.J. SHINER jr. et C.J. VERBANIC - J.A.C.S. 79 ; 373

8) MISLOW. BORNIC et PRELOG - Helv. Chim. Acts. 40 ; 2 477

1958

1) H. BODOT, J. JULLIEN et M. MOUSSERON - Bull. Soc. Chim. F. 1 097

2) A. STEITWIESER jr. J.A.C.S. 80 ; 2 326

1958

3) J. JULLIEN, M. MOUSSERON, A. PEYRON - Bull. Soc. Chim. F. 1 093

4) H. BODOT, J. JULLIEN et M. MOUSSERON - idem. 1 101

5) H. BODOT, J. JULLIEN et M. MOUSSERON - idem. 1 110

6) W.H. SAUNDERS jr., J. ASPERGER et D.H. EDISON - J.A.C.S. 80 ; 2 421

7) M.F. HAWTHORNE et E.S. LEWIS - J.A.C.S. 80 ; 4 296

8) S. WINSTEIN et J. TAKAHASHI - Tetrahedron. 2 ; 316

1959

1) V. GOLD - Annual Revue of Phys. Chem. 10 ; 169

2) E.S. LEWIS - TETRAHEDRON. 5 ; 143

3) V.J. SHINER jr. ibid. 5 ; 243

4) Conference on Hyperconjugation - Indiana University Bloomington 2 - 4 juin 1958 - Pergamon Press -

5) E.S. LEWIS, R.R. JOHNSON et G.M. COPPINGER - J.A.C.S. 81 ; 3 140

6) C.J. COLLINS, W.T. RAINEY, W.B. SMITH et I.A. KAYE - J.A.C.S. - 81 ; 460

7) W.B. SMITH, R.E. BOWMANN et T.J. KMET - J.A.C.S. 81 ; 997

8) D.J. CRAM et J. TADANIER - J.A.C.S. 81 ; 2 737

1960

1) M. WOLFSBERG - J. Chem. Phys. 33 ; 2-6

2) K.T. LEFFEK, J.A. LLEWELLYN et R.E. ROBERTSON - J.A.C.S. 82 ; 6 315

3) L.S. BARTELL - Tetrahedron Letters. 6 ; 13

4) K.T. LEFFEK, J.A. LLEWELLYN et R.E. ROBERTSON - Can. J. Chem. 38 ; 2 171

5) PRELOG - Bull. Soc. Chim. F. 1 433

6) K. MISLOW, R.E. O'BRIEN et H. SCHAEFFER - J.A.C.S. 82 ; 5 512

7) H. BODOT, E. DIEUZEIDE et J. JULLIEN - Bull. Soc. Chim. F. 1 086

8) V.J. SHINER jr. - J.A.C.S. 82 ; 2 655

9) J.H. RIDD - Ann. Reports LVII. 181

10) William H. SAUNDERS jr. - Investigations on rates and mechanism of reactions p. 397 - Collection Arnold WEISSBERGER

11) E. DIEUZEIDE - Thèses Sciences Montpellier

12) E. LEBLANC - Thèse Science Montpellier (3e cycle)

13) W.H. SAUNDERS jr., S. ASPERGER et D.H. EDISON - J.A.C.S. 1960 ; 82 ; 3 586

14) Isotope Effect on Reaction Rates. Lars MELANDER - The Ronald Press Company - New York

15) H. BODOT, J. DELHOSTE, E. DIEUZEIDE, J. JULLIEN et J. WYLDE - Bull. Soc. Chim.F. 1 386

1961

1) K.T. LEFFEK, R.E. ROBERTSON et S.E. SUGAMORI - Chem. and Ind. 8 ; 259-60

2) K.T. LEFFEK, R.E. ROBERTSON et S.E. SUGAMORI - Canad. J. Chem. 39 ; 10 ; 1 989

1961

3) C.A. BUNTON et V.J. SHINER jr. - J.A.C.S. 83 ; 3 207

4) P.M. LAUGHTON et R.E. ROBERTSON - Canad. J. Chem. 39 ; 2 155-62

5) A.N. BOURNS et E. BUNCEL Ann. Rev. Phys. Chem. 12 ; 1

6) V.J. SHINER jr. J.A.C.S. - 83 ; 240

7) Ralph E. WESTON jr. - Service des isotopes stables C.E.N. Saclay (S. et O.)

8) Evelyne LEBLANC, Hubert BODOT, Jean JULLIEN - Bull. Soc. Chim. F. 41 et 45

1962

1) E.S. LEWIS et R.H. GRINSTEIN - J.A.C.S. 84 ; 1 158

TABLE DES MATIÈRES

Pages

Premier chapitre : Etat de la question

I Différents types d'effets isotopiques 5

II Possibilités et limites d'un modèle athermique pour rendre compte des effets isotopiques 6

III Caractère inducteur des liaisons C-H et C-D 8

IV Hyperconjuguaison 8

V Interactions de non-liaison associées aux groupements deutérés 10

Deuxième chapitre : Résultats et interprétation

I Mécanismes et données cinétiques 15

II Discussion 18

Troisième chapitre : Méthodes et techniques

I Synthèse et purification des produits 21

Gazométrie et D.A.L. 21

Iodométrie et D.A.L. 22

Chloro 2 cyclanols et chloro 2 d 1 cyclanols 22

Phényle I chloro I propanol 2 thréo 22

II Mesure de la teneur en deutérium 23

Méthode du gradient de densité 23

Exemple de calcul pour une eau étalon 24

Combustion des substances organiques 25

Garnissage du tube à combustion 25

Distillation de l'eau de combustion 25

III Séparation par chromatographie 26

IV Cinétiques 27

Solvants 27

Préparation des cinétiques 27

Etude des mélanges 28

Précision des résultats 28

Quatrième chapitre : Expérience concernant synthèses et mise en oeuvre des cinétiques

Mise en oeuvre des expériences cinétiques 35

Résumé 37

Classement chronologique des références 39

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

TECHNIQUES MODERNES DE SEPARATION H_2 D_2

Vu et approuvé :
Orsay, le 9 Octobre 1962
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc ZAMANSKY.

Vu
et Permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean ROCHE.

IMP. LOUIS-JEAN – GAP

Dépôt légal nº 199 – 1963